Untersuchungen der Tracerdiffusion von Kupfer in Silberbromid, Kupfer(I)-bromid und Lithiumbromid im Vergleich mit Leitfähigkeits- und Kernresonanzmessungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie

an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Heinz-Peter Schäfgen

aus Gelsenkirchen

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0023

Untersuchungen der Tracerdiffusion von Kupfer in Silberbromid, Kupfer(I)-bromid und Lithiumbromid im Vergleich mit Leitfähigkeits- und Kernresonanzmessungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Heinz-Peter Schäfgen
aus Gelsenkirchen

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 7. 1982

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Kutzelnigg

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Richtering

2. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. K.D. Becker

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Stellung des Themas und für die Förderung dieser Arbeit durch viele hilfreiche und klärende Gespräche.

Herrn Priv.-Doz. Dr. K. D. Becker möchte ich für die Übernahme des Korreferats, für seine ständige Diskussionsbereitschaft und für viele wertvolle Ratschläge danken.

Den Mitarbeitern des zentralen Isotopenlabors der Ruhr-Universität und den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I gilt mein Dank für viele Hilfen bei der Bewältigung technischer Probleme.

Die Bereitstellung des radioaktiven Materials erfolgte durch die Kernforschungsanlage Jülich. Stellvertretend möchte ich Herrn P. Schmitz für die gute Zusammenarbeit herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

1.) Einleitung 1

2.) Substanzeigenschaften und Probenherstellung 5

1. Substanzeigenschaften 5

2. Herstellung und Behandlung des Probenmaterials 10

2.1 Silberbromid 10

2.2 Lithiumbromid 11

2.3 Kupfer(I)-bromid 13

3. Kristallzüchtung und Herstellung der Meßproben 15

3.1 Grundlagen und Apparaturbeschreibung 15

3.2 AgBr-Einkristalle 20

3.3 LiBr-Einkristalle 22

3.4 Cu-dotierte LiBr-Einkristalle 23

3.5 CuBr-Schmelzkörper 24

3.6 Herstellung der Meßproben für die Tracer-messungen 25

3.) Fehlordnung und Platzwechsel in Ionenkristallen 27

1. Fehlordnungstypen 27

2. Platzwechselprozesse und Korrelations-erscheinungen 33

4.) Leitfähigkeitsmessungen 37

1. Grundlagen 38

2. Meßprinzip und Meßgenauigkeit 41
3. Leitfähigkeitsmeßzelle 45
4. Probenherstellung und Durchführung der Messungen 48
5. Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen 53
5.1 Silberbromid 53
5.2 Kupfer(I)-bromid 58

5.) Tracerdiffusionsmessungen 62
1. Grundlagen 62
2. Das radioaktive Material 73
2.1 Eigenschaften 73
2.2 Herstellung und Analyse 77
2.3 Zeitplanung und Strahlenbelastung 83
3. Experimentelles 85
3.1 Aufdampfen der radioaktiven Substanz 85
3.1.1 Beschreibung der Aufdampfapparatur 85
3.1.2 Eichung der Aufdampfapparatur 88
3.2 Durchführung der Messungen 92
3.2.1 Durchführung an AgBr und LiBr 92
3.2.2 Durchführung an CuBr 97
4. Ergebnisse von Testmessungen und Auswertung 100
4.1 Bestimmung der Anfangsbedingungen 100
4.2 Korrekturen und Auswertung 102

6.) Ergebnisse der Tracerdiffusionsmessungen und Diskussion 112

1.	Diffusion von Kupfer in Silberbromid	112
1.1	Vorversuche	112
1.2	Diffusionskoeffizienten in reinem AgBr	113
1.3	Zusammenfassung	118
2.	Diffusion von Kupfer in Kupfer(I)-bromid	121
2.1	Ergebnisse der Tracermessungen	121
2.2	Diskussion der Tracer- und Leitfähigkeits-messungen	127
2.3	Interpretation von Kernresonanzmessungen an CuBr	136
2.4	Zusammenfassung	143
3.	Diffusion von Kupfer in Lithiumbromid	145
3.1	Ergebnisse der Tracermessungen	145
3.1.1	Einfluß der Oberflächendiffusion	145
3.1.2	Diffusion von unbromiertem Kupfer in LiBr	148
3.1.3	Diffusionskoeffizienten in undotiertem LiBr	153
3.1.4	Diffusionskoeffizienten in Cu-dotiertem LiBr	156
3.2	Vergleich mit Ergebnissen aus Kernresonanz-messungen	158
3.3	Modellvorschlag für die Kupferdiffusion	161
3.4	Zusammenfassung	176

7.) Zusammenfassung 178

8.) Literaturverzeichnis 182

9.) Anhang 188

1. Einleitung

Diffusionsuntersuchungen an Festkörpern liefern Informationen über Fehlordnung und Platzwechselmechanismen von Gitterbausteinen und Gitterfehlern. Dabei nehmen Verbindungen mit einer einfachen Struktur aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften eine Sonderstellung ein. Bei den Ionenkristallen sind dies insbesondere die Alkali- und Silberhalogenide. Die dominierende intrinsische Fehlordnung ist bei den Alkalihalogeniden vom Schottky- und bei den Silberhalogeniden vom Frenkel-Typ. Während die Diffusion der Kationen durch die eigenständigen Defekte des jeweiligen Fehlordnungstyps bestimmt wird, erfolgt die Bewegung von Fremdionen in den allermeisten Fällen nur über Gitterleerstellen (z.B. Jost, 1960; Teltow, 1949). Eine Übersichtsdarstellung der Kation-Fremddiffusion wurde bereits am AgCl und AgBr durch Leitfähigkeits- und Tracerdiffusionsmessungen eindeutig festgestellt (Teltow, 1950; Ebert und Teltow, 1955; Süptitz, 1964a und 1964b; Abbink und Martin, 1972). Durch einen teilweisen Einbau von Zweiwertigkeitsionen kann eine schnelle Diffusion der Kupferionen erfolgen. Der Interdiffusionskoeffizient hat zwischen 250 und 450°C in AgCl bis zu 4 mal, bei in AgBr bis zu 4.5 mal so große Werte der Diffusionskoeffizient der Silberionen (Lazarus und Maurer, 1960; Friauf, 1957; Süptitz, 1964a). Als Grund für die Wegfuhr der Kupferionen in diesen Silberhalogeniden Zweiwertigkeitsionen zu besetzen kann eine Verringerung der Aktivierung der Leerstellenbildung und der Leerstellenwanderung [illegible]

ordination angesehen werden. Wie bei der Zinkblendestruktur der Kupfer(I)-halogenide ist auch bei den Zwischengitterplätzen des AgCl- und AgBr-Gitters (NaCl-Struktur) eine tetraedrische Anionenumgebung gegeben. Davon ausgehend könnte auch bei den ebenfalls in NaCl-Struktur kristallisierenden Alkalihalogeniden ein teilweiser Einbau von Kupfer ins Zwischengitter angenommen werden. Für den Fall der Diffusion von Kupfer in NaJ konnte durch optische Diffusionsmessungen eine schnelle Kupferbewegung nachgewiesen werden, die einen Zwischengittermechanismus wahrscheinlich erscheinen läßt (Chan und Van Sciver, 1975). Die Diffusion der Kupferionen erfolgt 10^3 bis 10^4 mal schneller als die Selbstdiffusion des Na^+. Entsprechende Messungen an NaCl und KCl hatten ähnliche Ergebnisse geliefert (Haneda et al., 1968).

Aus Kernresonanzmessungen an Cu-dotiertem LiBr ist bekannt, daß die Diffusion der Kupferionen bei 350°C ungefähr 10 mal schneller erfolgt als die Diffusion der Lithiumionen (Richtering et al., 1976; Hamann et al., 1980). Eine eindeutige Feststellung des Diffusionsmechanismus durch die KMR-Messungen allein ist allerdings nicht möglich. Als zweite, ergänzende Meßmethode für die Untersuchung des Kupfertransports in LiBr bietet sich die Methode der Tracerdiffusionsmessung an. Während bei den KMR-Messungen jeweils selektiv die mittlere Platzwechselfrequenz eines bestimmten Gitterfehlers erfaßt wird, wobei die Empfindlichkeit proportional der Konzentration dieses Fehlers ist, wird bei den Tracerdiffusionsmessungen der gesamte, aus allen Platzwechselmechanismen resultierende Materietransport

ermittelt. Für Kupfer-Tracermessungen steht als langlebigstes Nuklid ^{64}Cu mit einer Halbwertszeit von 12.7 Stunden zur Verfügung. Die sehr kurze Halbwertszeit ist der ausschlaggebende Grund dafür, daß es bis jetzt nur eine einzige Arbeit über Tracerdiffusionsmessungen in Ionenkristallen mit der klassischen Standardtechnik unter Verwendung des Isotops ^{64}Cu gibt (Süptitz, 1964a und 1964b). Diese Untersuchungen der Kupferdiffusion in AgCl und AgBr konnten zusammen mit den Ergebnissen von KMR-Messungen eine weitgehende Klärung der Bewegungsmechanismen und des Fehlordnungsverhaltens des Kupfers ermöglichen (Kluge, 1966; Süptitz, 1966; Becker und Richtering, 1974). Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist die Durchführung von Tracermessungen zur weiteren Klärung der Kupferdiffusion in LiBr. Als zweite Aufgabe wurde die Untersuchung der Selbstdiffusion von Kupfer in der Tieftemperaturphase des Kupfer(I)-bromids gewählt. Bisherige Untersuchungen dazu erfolgten überwiegend durch Leitfähigkeits- und KMR-Messungen. Ein Vergleich von neueren Ergebnissen zeigt eine qualitativ zufriedenstellende Übereinstimmung der Ergebnisse die mit den beiden verschiedenen Methoden gewonnen werden (Hamann et al., 1981). Eine auch quantitativ gute Übereinstimmung, wie sie zum Beispiel bei analogen Untersuchungen an LiBr gefunden wird (Hamann et al., 1981) ergibt sich aber nicht. Durch Messungen der Tracerdiffusion von ^{64}Cu in CuBr sollen weitere Informationen zur Kupfer-Selbstdiffusion gewonnen werden, um eine weitgehendere Interpretation der bisher vorliegenden Erkenntnisse zu ermöglichen.

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit läßt sich somit in drei Abschnitte unterteilen:

1.) Aufbau einer Versuchseinrichtung zur Durchführung von Tracerdiffusionsmessungen mit dem Nuklid ^{64}Cu und Test der geschaffenen Meßeinrichtung durch Nachvollziehung einiger Kupferdiffusionsmessungen an Silberbromid.

2.) Durchführung von Tracermessungen an LiBr zur Bestimmung des Kupferdiffusionskoeffizienten.

3.) Durchführung von Tracermessungen an γ-CuBr zur Bestimmung des Kupfer-Selbstdiffusionskoeffizienten.

2. Substanzeigenschaften und Probenherstellung

Im folgenden Abschnitt soll eine kurze Charakterisierung der Verbindungen Silberbromid, Lithiumbromid und Kupfer(I)-bromid erfolgen. Dazu werden neben den wichtigsten physikalischen Eigenschaften auch einige chemische Eigenschaften aufgeführt, soweit sie für die Herstellung und den Umgang mit diesen Substanzen im Rahmen dieser Arbeit von Bedeutung sind. Im zweiten und dritten Abschnitt wird über die Substanzherstellung und die Präperation der Meßproben berichtet.

2.1 Substanzeigenschafte..

Sowohl AgBr als auch LiBr kristallisieren in einem Gitter des NaCl-Typs. Die Gitterkonstante hat für AgBr bei Raumtemperatur einen Wert von 5.7745 Å und für LiBr einen Wert von 5.501 Å bei 26°C (Wyckoff, 1965; Wells, 1975). Die experimentell bestimmten Dichten betragen bei Raumtemperatur: ρ_{AgBr} = 6.476 g/cm³, ρ_{LiBr} = 3.464 g/cm³ (Weast, 1980; Landolt-Börnstein, 1973). Die Radien der Gitterionen betragen nach Pauling (1968): r_{Ag^+} = 1.26 Å; r_{Li^+} = 0.60 Å und r_{Br^-} = 1.95 Å.
Von AgBr ist noch eine zweite Modifikation bekannt. Diese ist erst bei Drücken oberhalb 70 kbar stabil und besitzt eine rhomboedrische Struktur (Schock, 1969). Die Angaben über den Schmelzpunkt von LiBr liegen zwischen 546 und 550°C (Haven,

1950; Landolt-Börnstein, 1971; Weast, 1980). Eine von Reininghaus (1980) durchgeführte Schmelzpunktbestimmung an zonengereinigtem LiBr ergab einen Wert von T_m = (551.3 ± 0.8)°C. Beim AgBr werden auch in der neueren Literatur sehr unterschiedliche Werte für den Schmelzpunkt angegeben. Sie liegen zwischen 420 (Bibas und Leonardi, 1969) und 434°C (Deaton, 1965). Nach Jost und Kubaschewski (1968) liegt der Schmelzpunkt bei 422°C. Die dominierende Fehlordnung ist bei AgBr vom Frenkel- und bei LiBr vom Schottky-Typ. Der Grad der thermischen Fehlordnung ist bei beiden Substanzen ungewöhnlich hoch. An den Schmelzpunkten betragen die Fehlstellenkonzentrationen $3 \cdot 10^{-3}$ (LiBr) und $2\text{-}3 \cdot 10^{-2}$ (AgBr).

Die Handhabung von AgBr ist relativ unproblematisch, solange die Substanz lichtgeschützt aufbewahrt und der Kontakt mit reduzierenden Stoffen vermieden wird (Gmelin, 1972). LiBr hingegen ist äußerst hygroskopisch und kann deshalb nur unter trockenem Schutzgas aufbewahrt werden. Beim Aufschmelzen von LiBr in Quarzgefäßen an offener Atmosphäre entstehen Lithiumsilikat und Brom. Durch Spuren von Sauerstoff verunreinigtes LiBr kann nach dem Aufschmelzen in Quarzgefäßen, auch wenn dies im Vakuum oder unter Schutzgas stattfindet, nicht mehr von der Gefäßwandung gelöst werden (Reininghaus, 1980). Dieses Verhalten von Alkalihalogeniden ist schon seit langem bekannt (v. Wartenberg, 1953 und 1957; Gründig, 1960).

Kupfer(I)-bromid ist eine polymorphe Substanz; sie kristallisiert in Abhängigkeit von der Temperatur in drei verschiedenen Strukturen. Bis 384°C ist die γ-Modifikation stabil. Es

handelt sich um eine kubische Zinkblende-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 5.6905 Å bei 26°C (Wyckoff, 1965). Der Stabilitätsbereich der β-Phase reicht bis 468°C. Für diese hexagonale Wurzit-Struktur gilt nach Krug und Sieg (1952): c_o = 6.66 Å und a_o = 4.06 Å. Bei höheren Temperaturen beginnt der Existenzbereich der α-Modifikation. Es handelt sich dabei, wie beim α-AgJ, um eine kubische Struktur mit sehr starker Fehlordnung der Kationen. Die Gitterkonstante hat bei 400°C einen Wert von 4.56 Å (Krug und Sieg, 1952). Der Schmelzpunkt des CuBr liegt bei 487°C. Die experimentell bestimmte Dichte beträgt bei Raumtemperatur 5.147 g/cm³ (ebenso wie die Angabe der Umwandlungspunkte und des Schmelzpunktes nach: Neuhaus et al., 1972). Die Radien der Gitterionen betragen: r_{Cu^+} = 0.96 Å und r_{Br^-} = 1.95 Å (Pauling, 1968).

Für das in dieser Arbeit behandelte γ-CuBr wird analog den Silberhalogeniden Frenkel-Fehlordnung als dominierender Fehlordnungstyp angenommen (Koch und Wagner, 1937; Nölting et al., 1969). Aus Messungen der Überführungszahlen (Geiler, 1928; Tubandt, 1933) sowie aus Kernresonanz-Breitlinienmessungen (Becker et al., 1971) ist bekannt, daß die Bromionen fest auf ihren Gitterplätzen sitzen und keinen Anteil am Ladungstransport haben. Die elektrische Leitfähigkeit des γ-CuBr setzt sich aus Kationen- und Defektelektronenleitung zusammen (Wagner und Wagner, 1957). Der elektronische Anteil ist dabei in sehr starkem Maße von der Stöchiometrie der Substanz abhängig. Im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer ergibt sich für die elektronische Leitfähigkeit der geringste Wert.

Reines γ-CuBr ist als Pulver eine weiße Substanz. Durch Oxidation entstehende geringe Spuren von Cu^{++} ergeben eine grünliche Färbung (Neuhaus, 1972). Die hohe Empfindlichkeit des CuBr gegenüber Oxidationsmitteln und Feuchtigkeit gebietet eine Aufbewahrung und Handhabung unter sorgfältig getrockneter Schutzgasatmosphäre. Die Oxidationsempfindlichkeit kann durch eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen einwertigem und zweiwertigem Kupfer durch die Einwirkung von z.B. Halogen oder Sauerstoff nach

$$Cu^{+} + 1/2\ X_2 \leftrightharpoons Cu^{++} + X^{-} \quad (X = O, Br) \qquad (2.1)$$

ausgedrückt werden. Die Abbildung (2.1) zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Brom. Der Brompartialdruck über CuBr und $CuBr_2$ ist als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Die Variation des Bromdrucks im Existenzgebiet des CuBr ergibt eine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung des CuBr. Die Bildung von Cu^{++} kann in der Formel durch einen Metallunterschuß δ ausgedrückt werden: $Cu_{1-\delta}Br$. Der kleinste Wert für δ wird dann vorliegen, wenn sich CuBr im Gleichgewicht mit Cu befindet. Dies kann durch einen minimalen Defektelektronenanteil bei der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden (Wagner und Wagner, 1957; Hoeppener, 1980).

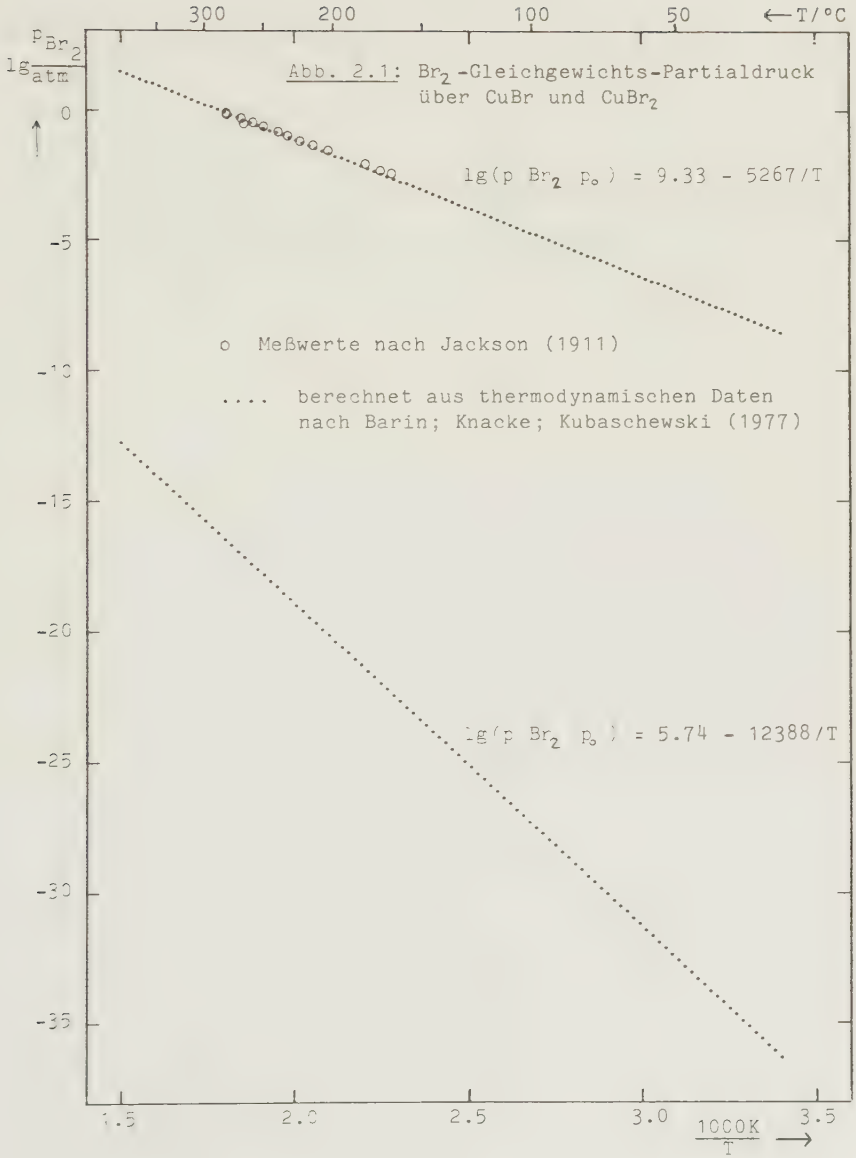


Abb. 2.1: Br_2-Gleichgewichts-Partialdruck über CuBr und $CuBr_2$

2.2 Herstellung und Behandlung des Probenmaterials

2.2.1 Silberbromid

Als Ausgangssubstanzen zur Herstellung des AgBr wurde Silbernitrat (Degussa, chem. rein), sowie Bromwasserstoffsäure (Merck, suprapur) verwendet. Alle Arbeiten wurden unter Gelblicht durchgeführt. Die Umsetzung nach

$$AgNO_3 + HBr \rightarrow AgBr + HNO_3 \qquad (2.2)$$

erfolgte folgendermaßen:
In eine Vorlage von 1/2 l 80°C heißem, bidestilliertem Wasser wurden unter ständigem Rühren während einer Stunde je 1/2 l ca. 1/2 molarer $AgNO_3$- und HBr-Lösung gleichmäßig zugetropft. Ein geringer Überschuß von HBr lag vor. Nach beendeter Reaktion wurde noch eine halbe Stunde gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag zunächst im Reaktionsgefäß, danach auf einer Fritte jeweils ungefähr 10 mal mit heißem, bidestilliertem Wasser gewaschen. Der Waschvorgang wurde beendet, wenn die Leitfähigkeit des durch die Fritte gelaufenen Waschwassers wieder den Ausgangswert von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ erreicht hatte. Der Niederschlag wurde 24 Stunden bei 80°C im Vakuumtrockenschrank und anschließend bei 120°C im Hochvakuum (10^{-5} Torr) getrocknet. Das so gewonnene Produkt war ein hellgelbes, mehliges Pulver.

2.2.2 Lithiumbromid

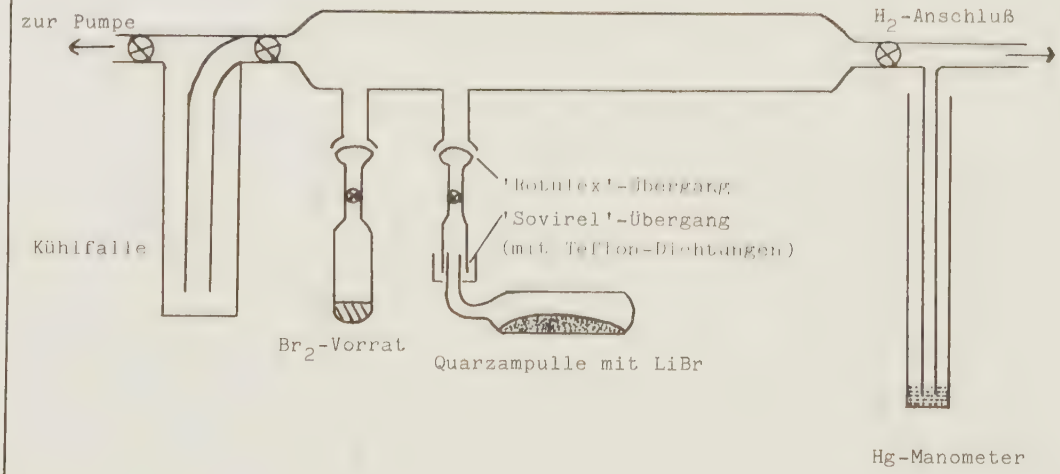
Da LiBr sehr hygroskopisch ist, wurden alle Arbeiten im Handschuhkasten unter trockener Argonatmosphäre durchgeführt. Die Ausgangssubstanz 'Lithiumbromid krist. suprapur' ($LiBr \cdot xH_2O$, x=1-2) der Firma Merck wurde zur Entfernung des Kristallwassers sowie vorhandener Sauerstoff- und Hydroxidspuren (s. Kap. 2.1) einer speziellen Behandlung unterworfen (s. auch Reininghaus, 1980). Die Substanz wurde im Achatmörser fein pulverisiert und dann in einer Quarzampulle an einer Vakuumapparatur evakuiert (Abb. 2.2). Die Ampulle wurde dann durch einen Ofen innerhalb von 2-4 Stunden auf 350°C aufgeheizt. War ein Druck von weniger als 10^{-4} Torr erreicht, wurde die Ampulle mit 200 bis 250 Torr Br_2 (Merck, suprapur) und danach bis zu einem Gesamtdruck von ca. 1 bar mit Wasserstoff (Messer-Griesheim, 99.995%) gefüllt. Die Reaktion des Gasgemisches in der heißen Quarzampulle zu HBr war während des Einfüllens des Wasserstoffs sehr deutlich an einer kleinen Stichflamme zu erkennen. Nach 4-8 Stunden wurde das Gasgemisch abgepumpt und erneuert.
Diese 'HBr-Behandlung' wurde insgesamt 4-6 mal durchgeführt. Die Umsetzung vorhandenen Oxids und Hydroxids erfolgte nach

$$Li_2O + 2\ HBr \rightarrow 2\ LiBr + H_2O \qquad (2.3)$$

und

$$LiOH + HBr \rightarrow LiBr + H_2O \qquad (2.4)$$

Abb. 2.2: Apparatur zur HBr-Behandlung des LiBr



Das hierbei gebildete Wasser kondensierte als sehr feiner Niederschlag an den kalten Stellen der Apparatur. Nach den ersten beiden Behandlungen allerdings konnte keine Kondensation mehr beobachtet werden.
Zum Schluß wurde die Ampulle zur Entfernung von noch vorhandenem Br_2 und HBr für einige Stunden bei 350°C evakuiert ($p<10^{-4}$ Torr). Das so erhaltene LiBr wurde sofort weiterverarbeitet.

2.2.3 Kupfer(I)-bromid

Sämtliche Arbeiten bei der Herstellung und Reinigung des CuBr erfolgten wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz unter Rotlicht. Da CuBr, insbesonders sublimiertes Material, sehr leicht oxidiert (s. Kap. 2.1), wurden alle Manipulationen mit trockenem CuBr im Handschuhkasten unter Argon ausgeführt.
Die Umsetzung unter reduzierender SO_2-Atmosphäre nach

$$2\ CuSO_4 + 2\ HBr + SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CuBr + 3\ H_2SO_4 \qquad (2.5)$$

wurde folgendermaßen durchgeführt (s. auch Hoeppener, 1980): Je 0.5 l einer 0.5 molaren Lösung von HBr (Merck, suprapur) und $CuSO_4$ (Merck, p.a.) wurden innerhalb von 1-2 h unter ständigem Rühren in eine Vorlage von mit SO_2 gesättigtem, bidestilliertem H_2O getropft. Während des Zutropfens wurde weiter SO_2

in die Reaktionslösung geleitet; die Temperatur der Lösung betrug während der gesamten Zeit ca. 80°C. Nach beendeter Reaktion wurde der entstandene weiße Niederschlag von CuBr ca. 20 mal mit je 300-500 ml heißem, SO_2-gesättigtem, bidestilliertem Wasser im Reaktionsgefäß gewaschen. Dieses wurde dabei kontinuierlich mit N_2 gespült. Das Waschwasser wurde jeweils über eine Fritte abgesaugt, wobei darauf geachtet wurde, daß das Produkt immer von SO_2-Wasser bedeckt blieb. Nach dem Waschen wurde das CuBr zusammen mit etwas SO_2-Wasser in eine luftdicht verschließbare Ampulle gesaugt, das Wasser bei -30°C ausgefroren und anschließend abgepumpt. Das CuBr wurde danach bei 110°C im Hochvakuum ($p<5\cdot10^{-5}$ Torr) weiter getrocknet.
Das so erhaltene, durch Bildung von Cu^{++} (Brom- bzw. Sauerstoffüberschuß (Neuhaus, 1972)) leicht grünlich gefärbte CuBr wurde durch Sublimation in kleinen Mengen gereinigt. Dazu wurden 10g CuBr zusammen mit reduzierten Cu-Spänen in einem Quarzrohr, das aus einem Ofen herausragte und oberhalb des Ofens wassergekühlt war, unter ständigem Evakuieren bei einem Druck von $5\cdot10^{-5}$ Torr auf 500°C erhitzt. Nach 10-12 h waren ca. 85% des eingesetzten CuBr sublimiert. Im Rückstand verblieben neben den oxidierten Kupferspänen geringe Mengen Kohlenstoff. In der Kühlfalle der Vakuumapparatur hatte sich etwas Brom aus der Zersetzung vorhandenen Kupfer(II)-bromids niedergeschlagen.
Das fast weiße, sehr harte Sublimat wurde zu Pulver zermörsert und wegen der extremen Empfindlichkeit gegen feuchte Luft sofort weiterverarbeitet oder zur späteren Verwendung in abgeschmolzenen, lichtdicht verpackten Quarzampullen aufbewahrt.

2.3 Kristallzüchtung und Herstellung der Meßproben

Aus den präparierten Substanzen wurden Einkristalle (AgBr, LiBr) bzw. Schmelzkörper (CuBr) hergestellt. Hierüber, sowie über ihre weitere Bearbeitung wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

2.3.1 Grundlagen und Apparaturbeschreibung

Als geeignete Technik zur Herstellung von AgBr- und LiBr- Einkristallen wurde die Methode der Züchtung aus der Schmelze nach Bridgman-Stockbarger (Laudise, 1970; Mullin, 1972; Tanenbaum, 1959) gewählt. Bei diesem Verfahren erhält man Einkristalle durch kontrolliertes Erstarren einer Schmelze der betreffenden Substanz. Diese befindet sich dabei in speziell geformten Schmelztiegeln. In den meisten Fällen werden dazu Gefäße mit einer konisch oder kapillar zulaufenden Spitze verwendet. Erfolgt nun die Erstarrung der Schmelze dadurch, daß eine Isotherme senkrecht zur Gefäßlängsachse langsam von der Spitze aus nach oben wandert, so wird in den meisten Fällen einer der in der Spitze des Gefäßes gebildeten Kristallkeime beim weiteren Wachstum dominieren und zu einem Einkristall wachsen.
Die langsame Abkühlung der Schmelze von der Gefäßspitze aus kann auf verschiedene Arten geschehen. Es sollen hier nur zwei der wichtigsten Durchführungstechniken beschrieben werden.

Eine einfache Möglichkeit besteht darin, durch einen geeigneten Mechanismus das Gefäß in einem Ofen durch einen Bereich mit einem Temperaturgradienten zu bewegen (Abb. 2.3). Bei einer zweiten häufig angewendeten Methode befindet sich der Schmelztiegel unbeweglich in einem Ofen, der in einem genügend langen Bereich einen linearen Temperaturgradienten besitzt. Wird der Ofen nun langsam abgekühlt, so erstarrt die Schmelze im Idealfall gleichmäßig von unten nach oben (Abb. 2.4).
Die folgenden wichtigen Voraussetzungen für die Durchführbarkeit des beschriebenen Verfahrens werden von AgBr und LiBr erfüllt.
Das Probenmaterial muß thermisch stabil sein, es darf sich nicht während des Aufheizens oder in der Schmelze zersetzen. Weiterhin darf keine merkliche Sublimation oder Verdampfung stattfinden für den Fall, daß mit offenen Schmelztiegeln gearbeitet wird. Werden geschlossene Gefäße verwendet, so darf der Dampfdruck der Substanz auch in der Schmelze nicht zu groß sein. Es ist wichtig, daß beim Abkühlen nach dem Erstarren der Schmelze keine Strukturumwandlungen stattfinden, die den gebildeten Einkristall zerstören können. Schließlich muß ein Gefäßmaterial gewählt werden, in dem die Substanz geschmolzen werden kann, ohne daß irgendeine Reaktion zwischen Gefäß- und Probenmaterial stattfindet.
Für die verwendeten Substanzen wurden Gefäße aus Quarz hergestellt. Dazu wurden 10-15 cm lange Quarzrohre (Innendurchmesser 12 mm, Wandstärke 1 mm) mit ausgesucht glatter Innenfläche an einem Ende auf ungefähr 3 cm Länge zu einer feinen Spitze aus-

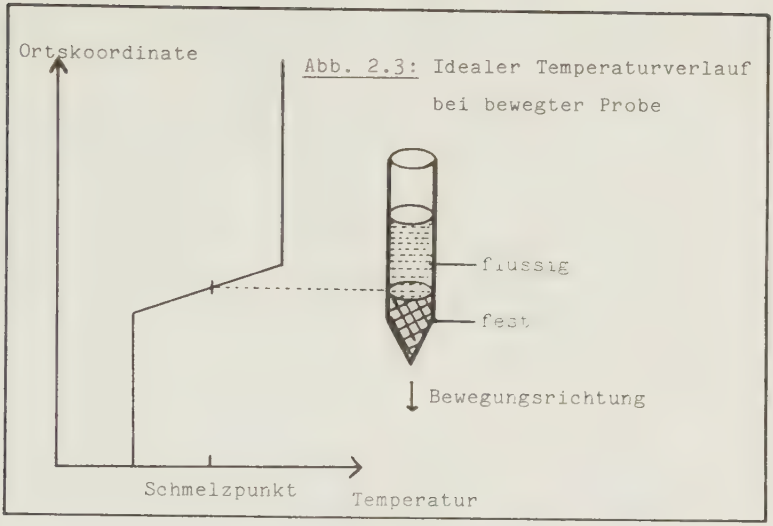


Abb. 2.3: Idealer Temperaturverlauf bei bewegter Probe

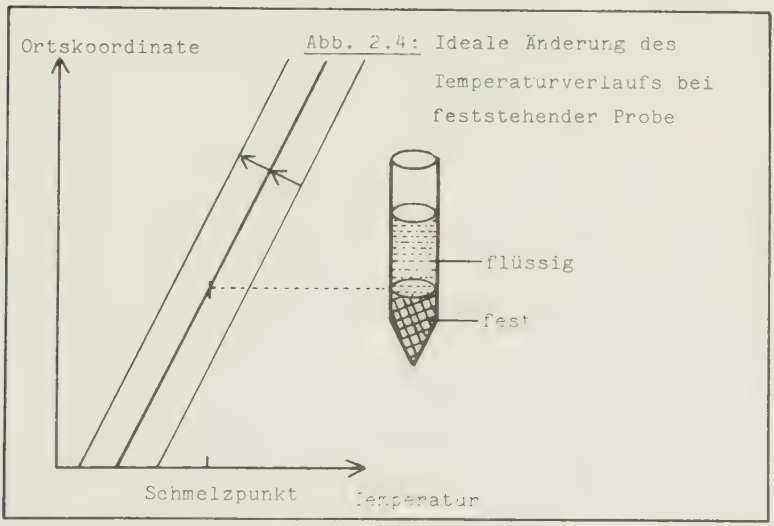


Abb. 2.4: Ideale Änderung des Temperaturverlaufs bei feststehender Probe

gezogen. Dies wurde so ausgeführt, daß die Wandstärke dieser Ampulle über die gesamte Länge nahezu konstant blieb. Am anderen Ende wurden zum Anschluß an eine Vakuumapparatur 9 mm durchmessende, rechtwinklige Quarzröhrchen angeschweißt. Durch Erhitzen der evakuierten Ampulle kurz vor dieser Ansatzstelle wurde eine Wölbung nach Innen angebracht. Dadurch konnte verhindert werden, daß später geschmolzene Substanz aus der waagerecht liegenden Ampulle (Abb. 2.5) in den Anschlußfortsatz laufen konnte (s. Abschnitt 2.3.2).

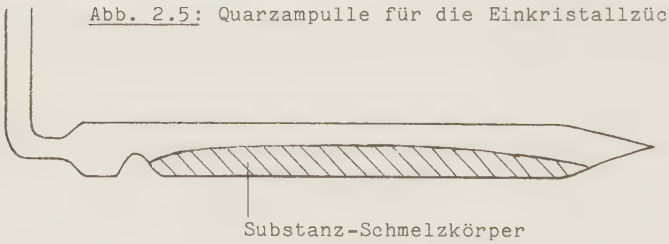


Abb. 2.5: Quarzampulle für die Einkristallzüchtung

Die Einkristalle wurden nach den beiden oben beschriebenen Methoden gezogen. Ein Ofen (Nr.1) enthält zwei voneinander unabhängige Heizwicklungen. Diese haben eigene Temperaturmeßstellen und sind getrennt über elektronische Regler einstellbar. Durch geeignete Wahl der Ofentemperaturen können verschiedene Temperaturgradienten eingestellt werden. Die Abbildung (2.6) zeigt den Temperaturverlauf für die verwendeten Einstellungen bei der Herstellung der AgBr- und LiBr-Kristalle.

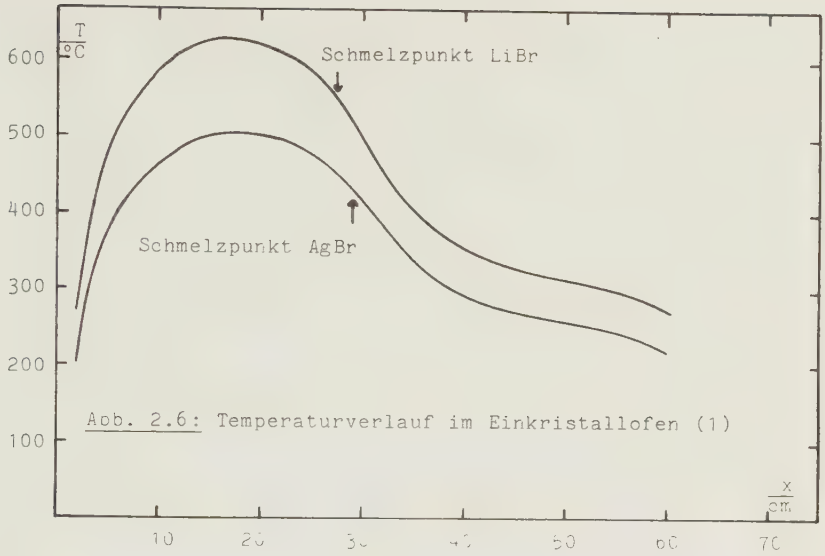


Abb. 2.6: Temperaturverlauf im Einkristallofen (1)

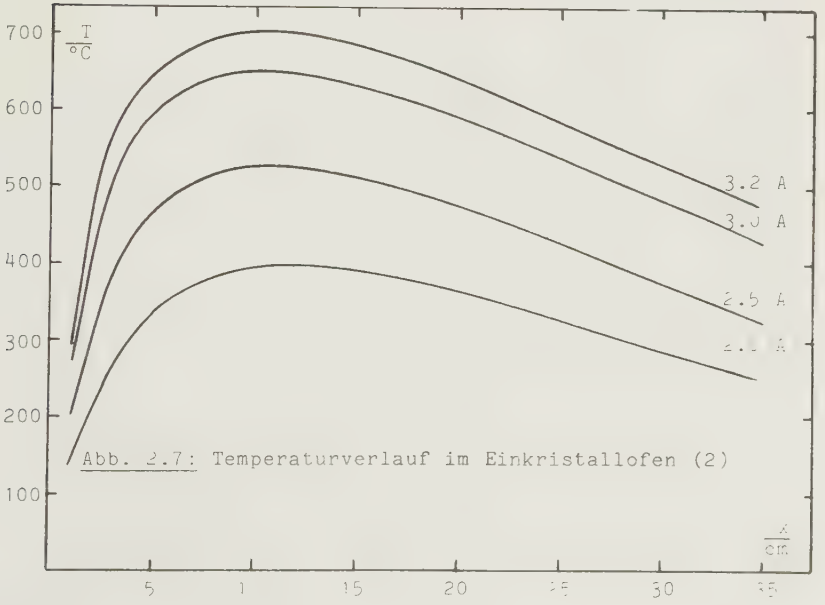


Abb. 2.7: Temperaturverlauf im Einkristallofen (2)

Ofen Nr.2 besteht aus einem 50 cm langen Quarzrohr von 20 mm Innendurchmesser. Der Heizdraht ist in von oben nach unten stetig weiter werdenden Abständen gewickelt. Die Lage der Meßstelle für Temperaturanzeige und Regelung ist veränderbar und befindet sich normalerweise auf Höhe der Spitze der ortsfest an einem dünnen Draht im Ofen hängenden Probe. Diese wiederum befindet sich im linearen Bereich des Temperaturgradienten. Die Ofensteuerung geschieht durch einen programmierbaren elektronischen Regler, der eine minimale Abkühlungsrate von 0.04 °C/min erreicht. Der Temperaturverlauf im Ofen Nr.2 ist in der Abbildung (2.7) für verschiedene Heizleistungen dargestellt.

2.3.2 AgBr-Einkristalle

Die verwendeten Quarzgefäße wurden zur Reinigung mehrmals mit heißer Chromschwefelsäure gespült und danach 20-30 mal mit heißem, bidestilliertem Wasser nachgespült. Nach dem Trocknen im Vakuumtrockenschrank wurde die jeweils verwendete Ampulle auf 10^{-5} Torr evakuiert und mit einem Gasbrenner ausgeheizt. Nach dem Einfüllen des AgBr-Pulvers erfolgte der Anschluß an die Vakuumapparatur auf eine Weise, daß die Ampulle waagerecht lag. Sie wurde evakuiert und, nachdem die Substanz kurzzeitig über den Schmelzpunkt erhitzt wurde, abgeschmolzen und an der Abschmelzstelle mit einem Häkchen versehen. An dieser Stelle wurde sie dann an einem Draht befestigt in den jeweiligen Ofen

gehängt. Bei Ofen Nr.1 wurde die obere Ofenwicklung auf eine Temperatur von 500°C und die untere auf 230°C eingestellt. Der Temperaturgradient am Schmelzpunkt betug dabei 15°/cm.
Ein Durchlauf erfolgte nun so, daß die Ampulle zunächst durch einen Bereich mit steigender Temperatur gefahren wurde. Dabei schmolz der AgBr-Körper langsam von unten her und die Schmelze lief an der Gefäßwand entlang in die Spitze. Dadurch wurde ein Einschluß von kleinen Gasbläßchen in der Schmelze vermieden. Die Gesamtlaufzeit der Probe betrug 160 Stunden für eine Strecke von 45 cm (0.047 mm/min). Nach Beendigung des Durchlaufs wurde die noch ungefähr 220°C heiße Probe innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.
Bei Verwendung des zweiten Ofens wurde die Ampulle zunächst in einem Bereich mit positivem Temperaturgradienten aufgeheizt, bis das Material ebenfalls von unten her langsam geschmolzen war. Die anschließende Abkühlung in einem linearen Temperaturgefälle geschah bis zum vollständigen Erstarren mit einer Rate von 0.05 °/min, danach mit 0.13 °/min in insgesamt 120 Stunden. Die entstandenen Kristalle hafteten in keinem Fall an den Gefäßwänden fest und wurden bis zur weiteren Bearbeitung in den lichtdicht verpackten Ampullen belassen. Sie waren klar und gelb-bernsteinfarben. Sichtbare Einschlüsse von Bläschen oder Partikeln konnten nicht festgestellt werden. Bei dem größten Teil der Kristalle handelte es sich um Einkristalle. Nur einige wenige zeigten am Mikrotomschnitt ein bis zwei Kristallitgrenzen.

2.3.3 LiBr-Einkristalle

Die Herstellung der LiBr-Kristalle erfolgte wie schon im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Nach dem Aufschmelzen der Substanz in der Quarzampulle wurde jedoch jeweils eine zweimalige Behandlung der LiBr-Schmelze mit Bromwasserstoff (siehe Kap. 2.2.2) durchgeführt. Es zeigte sich, daß ohne diese Behandlung die gebildeten Kristalle in einigen Fällen an der Gefäßwand festhafteten. Dies wurde verursacht durch die Reaktion von noch vorhandenen Lithiumoxidspuren mit dem Gefäßmaterial zu Lithiumsilikat (Reininghaus, 1980). Wurde aber eine HBr-Behandlung der Schmelze durchgeführt, so hafteten die Kristalle in keinem Fall an der Ampullenwand fest. Mit folgenden Parametern wurde die LiBr-Kristallzüchtung durchgeführt: Bei Ofen Nr.1 betrug die Temperatur der oberen Heizwicklung 630°C, die der unteren 310°C. Durchlauf- und Abkühlungszeit wurden wie bei den Versuchen mit Silberbromid gewählt. Ofen Nr.2 wurde so eingestellt, daß die Temperatur an der Ampullenspitze zu Beginn der Abkühlung 580°C betrug. Der Temperaturgradient hatte dabei einen Wert von 12°/cm und betrug, nachdem die gesamte Schmelze erstarrt war, noch 11°/cm. Die Abkühlung der Schmelze auf Raumtemperatur erfolgte innerhalb von 200 Stunden.
Die erhaltenen Kristalle waren klar und farblos. Es entstanden nur in zwei Fällen Kristallzwillinge, die aber für die Tracerdiffusionsexperimente nicht verwendet wurden.
Bei allen anderen Kristallen handelte es sich um Einkristalle.

2.3.4 Cu-dotierte LiBr-Einkristalle

Zur Herstellung Cu-dotierter LiBr-Einkristalle wurde folgendermaßen verfahren:
Nach der HBr-Behandlung der LiBr-Schmelze wurde im Handschuhkasten in die Ampulle noch eine geringe Menge sublimiertes CuBr gegeben. Das bekannte Massenverhältnis der beiden Substanzen entsprach einem CuBr-Molenbruch von $1.64 \cdot 10^{-3}$. Um zunächst eine vollständige Vermischung zu erhalten, wurde die Ampulle evakuiert und, nachdem der Inhalt kurz aufgeschmolzen worden war, mit Wasser abgeschreckt. Die Kristallzüchtung erfolgte danach wie beschrieben.
Der erhaltene Kristall unterschied sich deutlich von Kristallen aus undotiertem Material. Er war im oberen Bereich milchigweiß und trübe. Zur Spitze hin wurde er deutlich klarer, während die Farbe in ein schwaches blau-grau überging. Es ist anzunehmen, daß sich das CuBr im oberen Bereich der Probe angereichert hatte. Um eine gleichmäßigere Verteilung der Cu-Dotierung in dem Kristall zu erhalten, wurde dieser 30 Stunden bei 520°C getempert. Danach war die Trübung des Kristalls (bei Raumtemperatur) gleichmäßiger als vor dem Tempern. Daß die gegenüber den undotierten Kristallen aufgetretene Farbänderung auf ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für CuBr bei Raumtemperatur zurückzuführen ist, zeigte sich beim Aufheizen der Probe. Bei ungefähr 300°C war die Trübung verschwunden und der Kristall von den undotierten nicht mehr zu unterscheiden. Nach dem Abkühlen trat die ursprüngliche Trübung wieder auf.

2.3.5 CuBr-Schmelzkörper

Die Herstellung von CuBr-Einkristallen der γ-Phase durch Züchtung aus der Schmelze ist nicht möglich, da ein entstandener Einkristall beim Abkühlen auf Raumtemperatur durch die beiden Phasenumwandlungen ($\alpha \rightarrow \beta$, 468°C; $\beta \rightarrow \gamma$, 384°C) zerstört würde (s. Kap. 2.3.1).

Zur Herstellung von CuBr-Schmelzkörpern wurde wie bei der Präperation der AgBr-Kristalle verfahren. Die Temperatureinstellungen an den Öfen wurden so gewählt, daß das Material zunächst in der α-Phase erstarrte und anschließend langsam abkühlte. Die Abkühlzeit betrug ingesamt 200 Stunden. Es wurden klare, hellgelbe Schmelzkörper erhalten, die nicht an den Gefäßwänden festhafteten. Sie erschienen homogen, ohne sichtbare Einschlüsse oder Kristallit- beziehungsweise Korngrenzen. Am Mikrotomschnitt ließen sich jedoch deutlich die Kristallitgrenzen und Bereiche des polykristallinen Materials ausmachen. Die einzelnen Bereiche hatten eine Größe von höchstens einigen mm^2. In der Abbildung (2.8) ist ein typisches Schnittbild skizziert.

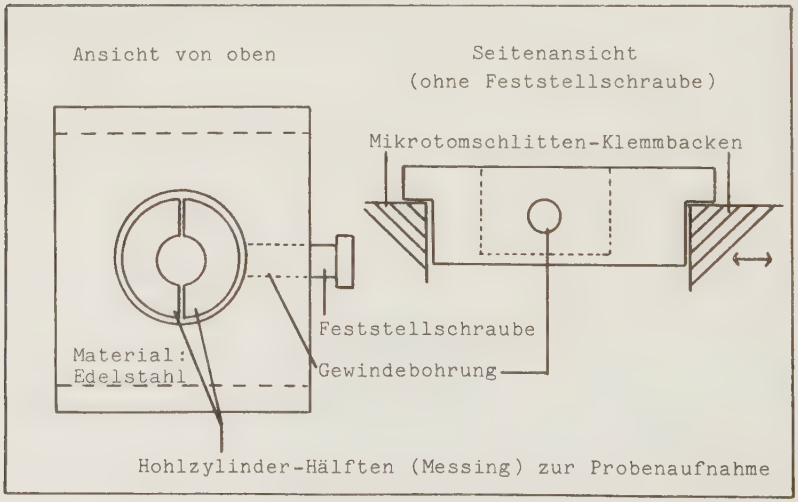
Abb. 2.8: CuBr-Schnittbild

2.3.6 Herstellung der Meßproben für die Tracermessungen

Die Weiterverarbeitung der Einkristalle und Schmelzkörper erfolgte in einem Handschuhkasten unter trockener Stickstoffatmosphäre, sowie bei AgBr und CuBr zusätzlich unter Gelblicht. Zur Bearbeitung standen im Handschuhkasten ein Mikrotom der Firma Jung, Heidelberg (Mikrotom 'K' mit Hartmetallmesser), sowie eine kleine Drehbank (Emco, Unimat 3) zur Verfügung. Für die Absaugung anfallenden Drehgutes wurde ein handelsüblicher Kleinstaubsauger verwendet. Der Motor dieses Gerätes wurde freundlicherweise von der Firma 'Deutsche Carbone' umgerüstet, so daß er problemlos in der Stickstoffatmosphäre lief.
Die Kristalle wurden zunächst vorsichtig in 15-30 mm lange Stücke zersägt. Durch Plandrehen der Stirnflächen und Abdrehen des Durchmessers wurden die gewünschten zylindrischen Proben von knapp 10 mm Durchmesser und 10-25 mm Länge erhalten. Die AgBr-Stücke ließen sich leicht bearbeiten, da das Material relativ weich ist. Aus diesem Grund mußten die Stücke allerdings auch in eine Silberhülse eingespannt werden, um eine Verformung durch den Druck des Dreibackenfutters zu vermeiden. Die Bearbeitung der beiden anderen Materialien war wesentlich schwieriger. Die LiBr-Proben waren hart und spröde; beim CuBr brachen beim Abdrehen sehr häufig ganze Kristallite aus dem Drehstück. Aus diesen Gründen konnte das Abdrehen dieser Proben nur sehr langsam mit einem Vorschub von jeweils 0.1 bis 0.2 mm erfolgen. Eine Stirnfläche eines jeden Kristalls wurde anschließend mit dem Mikrotom plangeschnitten, indem 10 bis 15

Schichten von 6 oder 10 µm Dicke abgetragen wurden. Die Orientierung der Probe zur Kristallhalterung des Mikrotoms wurde markiert, damit die Probe beim späteren Schneiden nach der Diffusionstemperung wieder in gleicher Position eingesetzt werden konnte. Die Probenhalterung ist in der Abbildung (2.9) dargestellt. Um bei den verhältnismäßig 'weichen' AgBr-Proben durch die Bearbeitung entstandene plastische Verformungen auszuheilen, wurden diese Proben einer 'Temperaturbehandlung' unterzogen. Die Kristalle wurden unter Helium bis kurz unterhalb des Schmelzpunktes aufgeheizt, bei dieser Temperatur einige Stunden getempert und anschließend langsam (0.13-0.4 °/min) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Abb. 2.9: Mikrotom-Probenhalterung



3. Fehlordnung und Platzwechsel in Ionenkristallen

In diesem Kapitel soll eine knappe und einfache Einleitung zum Verständnis der Fehlordnung und der Bewegung von Gitterfehlern gegeben werden.

3.1 Fehlordnungstypen

Einfache Platzwechselvorgänge von Gitterbausteinen können in Kristallen dann stattfinden, wenn sogenannte Punktfehler vorhanden sind. Verläßt zum Beispiel ein Teilchen seinen regulären Platz im Kristallgitter um einen Zwischengitterplatz zu besetzen, so entstehen dadurch zwei verschiedene Punktfehler. Sowohl der jetzt unbesetzte Platz als auch das Teilchen im Zwischengitter stellen Fehler dar, die die Möglichkeit haben sich durch Platzwechsel im Gitter zu bewegen und, wenn ihre Bewegungen unabhängig voneinander sind, Ladung zu transportieren.
Eine weitere einfache Möglichkeit zur Bildung von Gitterleerstellen besteht darin, daß eine ladungsäquivalente Anzahl von Kationen- und Anionenplätzen unbesetzt bleibt. Man kann diese Fehlerbildung formal dadurch beschreiben, daß zum Beispiel in einem MX-Kristall gleichviele Kationen (M^+) und Anionen (X^-) ihre Plätze verlassen um sich auf der Kristalloberfläche wieder auf normalen Gitterplätzen anzusiedeln.

Die beiden beschriebenen Fehlordnungstypen werden als Frenkel- und Schottky-Fehlordnung bezeichnet. Es gibt für jeden Kristall ein temperaturabhängiges Gleichgewicht, daß die Bildung von Frenkel- und Schottky-Fehlstellen beschreibt. Für das Beispiel des eineinwertigen MX-Kristalls gilt das Frenkel-Fehlordnungsgleichgewicht

$$M_M^x \leftrightharpoons M_i^{\cdot} + V_M^{'} \qquad (3.1)$$

für das Kationengitter und entsprechend

$$X_X^x \leftrightharpoons X_i^{'} + V_X^{\cdot} \qquad (3.2)$$

für das Anionengitter.
Dabei geben bei der hier verwendeten Nomenklatur nach Kröger und Vink (z.B. Kröger, 1974) die hochgestellten Indices die Ladung der betrachteten Spezies in bezug auf das ungestörte Gitter an. $'$ und $\cdot$ bedeuten negative und positive Überschußladungen, und ^{x} bedeutet gitterneutral, das heißt entsprechend der Ladung des normalerweise auf diesem Gitterplatz befindlichen Teilchens. Die tiefgestellten Indices kennzeichnen den Platz, auf dem sich das betrachtete Teilchen oder die Leerstelle gerade befindet. Ein Zwischengitterplatz wird mit i bezeichnet und eine Leerstelle mit V.
Im Fall der Schottky-Fehlordnung besteht folgendes Gleichgewicht:

$$(\text{Kristall}) \leftrightharpoons V'_M + V^{\cdot}_X \qquad (3.3)$$

Als wesentlicher Unterschied zur Frenkel-Fehlordnung sind hierbei beide Teilgitter in das Fehlordnungsgleichgewicht einbezogen. Demgegenüber kann Frenkel-Fehlordnung unabhängig voneinander sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter bestehen. Für die zu den Beziehungen (3.1) und (3.3) geltenden Massenwirkungsgesetze lassen sich für den Fall sehr geringer Fehlerkonzentrationen (ideal verdünnter Zustand) die folgenden Gleichungen ableiten:

$$\left[M^{\cdot}_i\right] \cdot \left[V'_M\right] = K_F = z \cdot \exp(-G_F/kT) \qquad (3.4)$$

$$\left[V'_M\right] \cdot \left[V^{\cdot}_X\right] = K_S = \exp(-G_S/kT) \qquad (3.5)$$

Die zu (3.2) gehörende Gleichung entspricht formal (3.4).
G ist jeweils die Gibbsenergie für die Bildung eines Fehlerpaares, wobei in dem Entropieanteil von G der Konfigurationsbeitrag nicht enthalten ist. z ist das Verhältnis der Zahl der verfügbaren Zwischengitterplätze zur Anzahl der regulären Plätze in dem betrachteten Teilgitter. Die Konzentrationen sind hier, wie auch im folgenden, Gittermolenbrüche.
Dominiert ein Fehlordnungstyp und liegt überwiegend die bis jetzt besprochene thermische Fehlordnung vor, so ergeben sich die Konzentrationen der Fehler wegen der Elektroneutralität nach (3.4) und (3.5) zu

$$\left[M_i^{\cdot}\right] = \left[V_M^{'}\right] = (K_F)^{1/2} = z \cdot \exp(-G_F/2kT) \qquad (3.6)$$

und

$$\left[V_M^{'}\right] = \left[V_X^{\cdot}\right] = (K_S)^{1/2} = \exp(-G_S/2kT) \qquad (3.7)$$

Außer durch die thermische Fehlordnung können Gitterfehler durch den Einbau von Fremdionen in das Wirtsgitter erzeugt werden. Dies soll hier nur kurz an zwei Beispielen gezeigt werden.

a) Einbau von zweiwertigen Kationen (Me^{++}) auf normale M-Gitterplätze in einem MX-Kristall mit Frenkel-Fehlordnung. Es gilt die Einbaugleichung

$$MeX_2 \leftrightharpoons Me_M^{\cdot} + V_M^{'} + 2\, X_X^X \qquad (3.8)$$

Für jedes eingebaute Me^{++}-Ion wird eine Kationenleerstelle erzeugt. Beträgt die Konzentration der Me^{++}-Ionen c_o, so ergibt sich die gesamte Konzentration an Leerstellen zu

$$\left[V_M^{'}\right] = \left[V_X^{\cdot}\right] + c_o \qquad (3.9)$$

Gilt für einen bestimmten Temperaturbereich $c_o \gg (K_F)^{1/2}$, dann wird die Konzentration an Leerstellen nur durch c_o bestimmt und ist in diesem Bereich unabhängig von der Temperatur.

$$\left[V_M^{'}\right] = c_o \qquad (3.10)$$

Für die Konzentration der Zwischengitterteilchen gilt in diesem Fall:

$$\left[M_i^{\bullet}\right] = K_F/c_o \tag{3.11}$$

b) Bei einem Einbau von zweiwertigen Anionen (Y^{--}) bei vorliegender Schottky-Fehlordnung erhält man mit der Einbaugleichung

$$M_2Y \leftrightharpoons Y_X' + V_X^{\bullet} + 2\ M_M^X \tag{3.12}$$

die Konzentration an Anionenleerstellen zu

$$\left[V_X^{\bullet}\right] = \left[V_M'\right] + c_o \tag{3.13}$$

Ist die Konzentration c_o der Y^{--}-Ionen sehr groß gegenüber $(K_S)^{1/2}$, so ergibt sich analog zu (3.10) und (3.11)

$$\left[V_X^{\bullet}\right] = c_o \tag{3.14}$$

und

$$\left[V_M'\right] = K_S/c_o \tag{3.15}$$

Alle bis jetzt gemachten Überlegungen gelten nur für den Fall, daß die Fehler keinerlei Wechselwirkungen aufeinander ausüben, sich also ideal verhalten. Bei höheren Fehlerkonzentrationen

treten im Realfall jedoch deutliche Abweichungen von diesem angenommenen 'idealen' Verhalten auf. Diese werden bedingt durch weitreichende Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Punktfehlern. Der Einfluß dieser Wechselwirkungen kann in den Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentrationen dadurch berücksichtigt werden, daß anstelle der Konzentrationenen der Fehler deren Aktivitäten gesetzt werden. Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich unter Annahme eines Fehlermodells berechnen (Lidiard, 1957).
Eine weitere Abweichung vom idealen Verhalten tritt insbesondere bei tieferen Temperaturen dadurch in Erscheinung, daß die Fehler Assoziate bilden. Zum Beispiel kann ein zweiwertiges Fremdion, das nach Gleichung (3.8) in einen Kristall eingebaut wurde, mit einer Leerstelle nach

$$Me_M^{\bullet} + V_M^{'} \leftrightharpoons (Me_M V_M)^{x} \qquad (3.16)$$

einen gitterneutralen 'Komplex' bilden. Für das Fehlordnungsgleichgewicht muß dann diese Assoziation, ausgedrückt durch die Komplexbildungskonstante K_A

$$K_A = \frac{\left[(Me_M V_M)^{x}\right]}{\left[Me_M^{\bullet}\right]\left[V_M^{'}\right]} = z_k \cdot \exp(-G_K/kT) \qquad (3.17)$$

entsprechend berücksichtigt werden. z_K gibt die Anzahl der gleichberechtigten Orientierungsmöglichkeiten des Komplexes im Kristallgitter an.

3.2 Platzwechselprozesse und Korrelationserscheinungen

Von den möglichen Platzwechselprozessen der Gitterbausteine und Gitterfehler sollen die wichtigsten im folgenden kurz vorgestellt werden.

a) Leerstellenmechanismus

Betrachtet man eine Leerstelle in einem Teilgitter eines reinen Kristalls, so kann sich diese jeweils durch Platztausch mit einem der benachbarten Atome des gleichen Teilgitters im Kristall bewegen. Dabei sind alle aufeinanderfolgenden Platzwechsel der Leerstelle zufällig und unabhängig voneinander. Die mittlere Sprungfrequenz für diese Leerstellenbewegung sei ν_V. Bei jedem Sprung der Leerstelle findet ein Teilchensprung in die entgegengesetzte Richtung statt. Für diese Teilchenbewegung ergibt sich die mittlere Sprungfrequenz ν aller Teilchen als Produkt aus der Sprungfrequenz und der Konzentration der Leerstellen:

$$\nu = \nu_V \cdot [V] \tag{3.18}$$

Ein sehr wichtiger Aspekt für die Betrachtung der Diffusion von Teilchen auf die beschriebene Art ist die Tatsache, daß dabei nicht alle stattfindenden Teilchensprünge einen Beitrag zur Diffusion leisten. Nach einem erfolgten Teilchen-Leerstellen-Platzwechel ist die Richtung für den nächsten Teilchensprung nicht beliebig. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen, bevor die Leerstelle sich durch Platzwechsel

mit anderen Teilchen der nächsten Umgebung weiterbewegt, wieder selbst mit dieser den Platz tauscht. Es haben in diesem Fall zwar zwei Sprünge des Teilchens stattgefunden, ein Beitrag zur Diffusion wurde aber nicht geleistet. Die Tatsache, daß aufeinanderfolgende Teilchenbewegungen mehr oder weniger stark miteinander korreliert sein können und nicht zufällig und unabhängig voneinander erfolgen, läßt sich formal durch die Einführung eines Korrelationsfaktors f_T in den bekannten Ausdruck für den Tracer-Diffusionskoeffizienten berücksichtigen (z.B. Le Claire, 1970):

$$D_T = 1/6 \cdot \nu \cdot r^2 \cdot f_T \qquad (3.19)$$

r ist die Sprungweite der Teilchen und ν ist ihre Sprungfrequenz.

Ausdrücke zur Berechnung von Korrelationsfaktoren sind zum Beispiel von Compaan und Haven (1956), Mullen (1961a und 1961b) und Howard (1966) abgeleitet worden.

Für den Fall der eben beschriebenen Selbstdiffusion durch einen Leerstellenmechanismus hat f_T für jede Gitterstruktur einen bestimmten konstanten Wert. So ist zum Beispiel in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter $f_T = 0.78$, und in einem kubisch-raumzentrierten Gitter $f_T = 0.73$ (Compaan und Haven, 1956).

Bewegt sich ein in das Wirtsgitter eingebautes Fremdion ebenfalls über Leerstellen, so hängt der Korrelationsfaktor für die Diffusion des Fremdions in starkem Maße von der Platzwechselfrequenz der Leerstelle mit dem Fremdteilchen, $\nu_V(F)$ und

der Austauschfrequenz ν_V mit den Teilchen des Wirtsgitters ab. Ist $\nu_V \gg \nu_V(F)$, so wird die Leerstelle nach einem Platzwechsel mit einem Fremdion zunächst eine große Anzahl von Sprüngen durch Platztausch mit den Atomen des Wirtsgitters vollführen, bevor sie wieder einen zweiten Platztausch mit dem Fremdatom macht. Dadurch aber besteht im zeitlichen Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bewegungen eines Fremdatoms so gut wie keine Korrelation. Die Position der Leerstelle ist vor jedem Sprung zufällig in bezug auf das Teilchen. Im Grenzfall keiner Korrelation ist $f_T = 1$.

Im entgegengesetzten Fall, wenn $\nu_V(F)$ sehr groß gegenüber ν_V ist, wird fast nach jedem Sprung eines Fremdatoms in eine unbesetzte Position ein Rücksprung auf den alten Platz erfolgen. Die Sprungkorrelation ist sehr groß, und f_T wird in diesem Fall einen Wert annehmen der deutlich kleiner ist als 1.

b) Zwischengitterplatzwechsel

Für den Platzwechsel von Teilchen, die sich im Zwischengitter befinden, gibt es zwei einfache Mechanismen. Einmal den direkten Zwischengitterplatzwechsel, bei dem die Teilchen, Wirts- oder Fremdatome, von einer Position im Zwischengitter auf eine der möglichen nächsten Zwischengitterpositionen wechseln. Für diesen Mechanismus gilt in bezug auf die Korrelation das gleiche wie für die Bewegung einer Leerstelle (s.o.). Die aufeinanderfolgenden Sprünge sind zufällig und richtungsunabhängig; f_T ist gleich 1.

Bei einem Verdrängungsmechanismus springt ein Teilchen von einer Zwischengitterposition auf einen regulären, besetzten

Gitterplatz und verdrängt das dort befindliche Teilchen seinerseits ins Zwischengitter. Dabei können verschiedene Arten der Verdrängung stattfinden. Einmal kann das verdrängte Teilchen auf den Platz gestoßen werden, der auf der Verlängerung des Sprungvektors des verdrängenden Teilchens liegt. In diesem Fall handelt es sich um einen 'kollinearen' Verdrängungsmechanismus. Es kann aber auch eine Verdrängung auf einen der anderen nächsten Plätze erfolgen; es handelt sich dann um einen 'nichtkollinearen' Prozeß.

Für die Korrelation zwischen aufeinanderfolgenden Verdrängungsprozessen gelten ähnliche Überlegungen wie bei der Diffusion von Teilchen über Leerstellen. Auch hierbei ist der Korrelationsfaktor kleiner als 1.

Eine Zusammenfassung zur Berechnung von Korrelationsfaktoren für verschiedene Sprungmechanismen in unterschiedlichen Gitterstrukturen sowie eine umfassende Literaturübersicht ist in dem Aufsatz von Le Claire (1970) zu finden.

4. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Reinheit der bei den Tracerdiffusionsexperimenten verwendeten AgBr-Einkristalle wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit vorgenommen.
Auf entsprechende Messungen an den bei den Tracerversuchen verwendeten LiBr-Einkristallen wurde verzichtet, da sie an einem in gleicher Weise hergestellten Einkristall bereits von Reininghaus (1980) durchgeführt wurden.
Leitfähigkeitsuntersuchungen an CuBr-Proben, die entsprechend den für die Tracermessungen an CuBr verwendeten Proben hergestellt wurden, sind von Hoeppener (1980) durchgeführt worden. Da für diese Messungen jedoch Preßkörper verwendet wurden, die eigenen Diffusionsuntersuchungen aber an Schmelzkörpern erfolgten, wurden auch an diesen CuBr-Schmelzkörpern Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen.
Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird kurz auf die Grundlagen der Ionenleitfähigkeit in Festkörpern eingegangen. Weiter reichende Darstellungen hierzu finden sich zum Beispiel bei Friauf (1972), Fuller (1972) und Lidiard (1957).
Anschließend erfolgt die Beschreibung der Meßvorrichtung und der Durchführung der Messungen. Danach werden die Meßergebnisse dargestellt. Die Diskussion der Meßergebnisse an CuBr erfolgt zusammen mit den Ergebnissen der Tracerdiffusionsmessungen in Kapitel (6).

4.1 Grundlagen

Wie schon am Anfang des vorhergehenden Kapitels gesagt, erfolgt der Transport von Ladungen in einem Ionenkristall nur durch die vorhandenen Gitterfehler, wenn man einen zusätzlichen Stromfluß durch Elektronen oder Defektelektronen ausschließen kann. Da die ionische Leitfähigkeit sich additiv aus den Anteilen der einzelnen Gitterfehler zusammensetzt, sollen die folgenden Überlegungen vereinfacht für den Fall gelten, daß der Beitrag einer Fehlersorte stark überwiegt und in guter Näherung als allein verantwortlich für die Leitfähigkeit angesehen werden kann. Außerdem wird ein ideales Verhalten angenommen, die Fehler sollen also keine Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Für den Leitfähigkeitsbeitrag σ eines beliebigen Fehlers gilt:

$$\sigma = \mu \cdot q \cdot n \tag{4.1}$$

Hierbei sind q und μ die Ladung und die Beweglichkeit des Fehlers. n ist die Anzahl der Fehler pro Volumeneinheit. Mit den bekannten Beziehungen zwischen der Beweglichkeit μ und dem Diffusionskoeffizienten D

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k \cdot T} \tag{4.2}$$

sowie zwischen Diffusionskoeffizient und Sprungfrequenz ν

$$D = \frac{1}{6} \cdot \nu \cdot r^2 \tag{4.3}$$

ergibt sich für die Leitfähigkeit der Ausdruck

$$\sigma = \frac{n \cdot q^2 \cdot r^2}{6 \cdot k \, T} \cdot \nu \qquad (4.4)$$

Es sind r die Sprunglänge des Fehlers und kT das Produkt aus Boltzmannkonstante und absoluter Temperatur.
Die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz läßt sich oft durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$\nu = \nu_o \cdot \exp(-G_m/kT) \qquad (4.5)$$

Hierbei ist G_m die Gibbsenergie für den Sprungprozeß. Nimmt man die Aktivierungsentropie als temperaturunabhängig an und faßt alle temperaturunabhängigen Größen zusammen, so erhält man den Ausdruck

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp(-H_m/kT) \cdot n \qquad (4.6)$$

Ist die Anzahl der Defekte in einem bestimmten Temperaturbereich konstant, dann folgt aus (4.6)

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \cdot \exp(-H_m/kT) \qquad (4.7)$$

Diese Gleichung gilt für den Fall, daß die Zahl der durch thermische Fehlordnung erzeugten Defekte klein ist gegenüber der Zahl der durch Fremdionen erzeugten Fehler.
Sind die Verhältnisse umgekehrt, so dominieren die durch

Eigenfehlordnung erzeugten Fehler. Ersetzt man n durch das Produkt aus der Anzahl der Gitterplätze pro Volumeneinheit N und der Fehlerkonzentration x

$$n = N \cdot x \tag{4.8}$$

dann erhält man mit (entsprechend (3.7)-(3.9))

$$x = K^{1/2} = (K_o)^{1/2} \cdot \exp(-G_f/2kT) \tag{4.9}$$

und der Annahme einer temperaturunabhängigen Entropie

$$\sigma = \frac{\sigma_o'}{T} \cdot \exp(-H_m/kT - H_f/2kT) \tag{4.10}$$

H_f ist jeweils die Bildungsenthalpie eines Fehlerpaares. Unter der Voraussetzung, daß alle gemachten Annahmen erfüllt sind, kann man also aus dem Temperaturverlauf der Leitfähigkeit in einer Darstellung $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ die Sprungenthalpie des Fehlers im ersten Fall (Gl. 4.7) und die Summe aus Sprungenthalpie und halber Fehlerbildungsenthalpie im zweiten Fall (Gl. 4.10) entnehmen.

4.2 Meßprinzip und Meßgenauigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben erfolgte, um Meßverfälschungen durch Polarisationseffekte und elektrolytische Zersetzung zu vermeiden, ausschließlich durch Wechselstrommessungen.

Für eine solche Messung stellt eine ionische Probe eine Impedanz Z dar, die in guter Näherung in einem Ersatzschaltbild durch einen Ohmschen Widerstand R_o mit parallelgeschalteter Kapazität C_o dargestellt werden kann (v. Hippel, 1954).

In einem solchen Fall ist der Zusammenhang zwischen den Größen Z, R_o, C_o und der Meßfrequenz ν' durch

$$|Z| = \frac{R_o}{(1 + w^2 \cdot C_o^2 \cdot R_o^2)^{1/2}} \qquad (4.11)$$

gegeben. Für die Kreisfrequenz w gilt: $w = 2 \cdot \pi \cdot \nu'$.

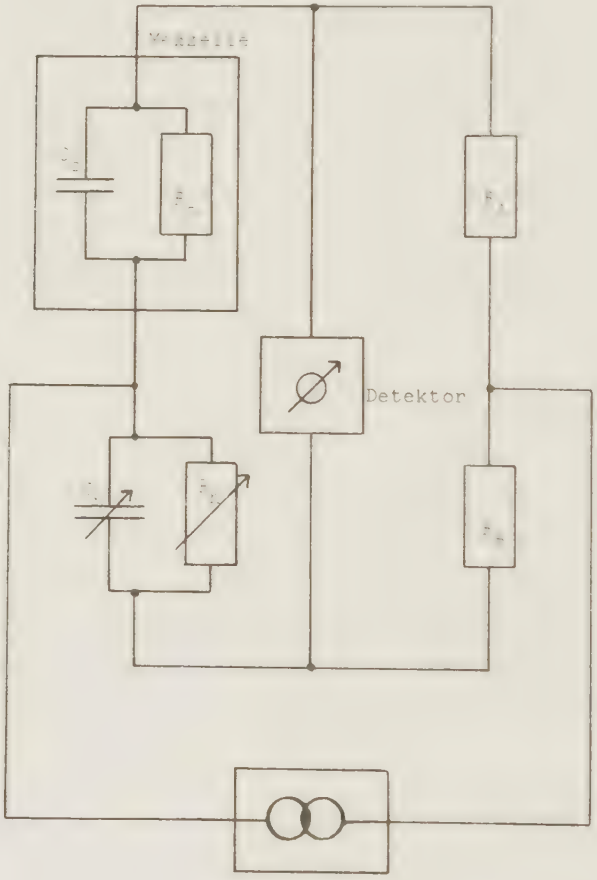
Die Werte für R_o und C_o können durch Abgleich einer Meßbrücke direkt ermittelt werden. In der Abbildung (4.1) ist ein Blockschaltbild der verwendeten Meßeinrichtung dargestellt. Sind R_n und C_n so abgeglichen, daß der Detektor keinen Stromfluß anzeigt, so ergeben sich R_o und C_o nach

$$R_o = \frac{R_A}{R_B} \cdot R_n \qquad (4.12)$$

und

$$C_o = \frac{R_B}{R_A} \cdot C_n \qquad (4.13)$$

Abb. 4.1: Blockschaltbild der Leitfähigkeits-Meßeinrichtung mit Meßbrücke



Mit den bekannten Abmessungen der Meßprobe ergibt sich ihre spezifische Leitfähigkeit σ nach

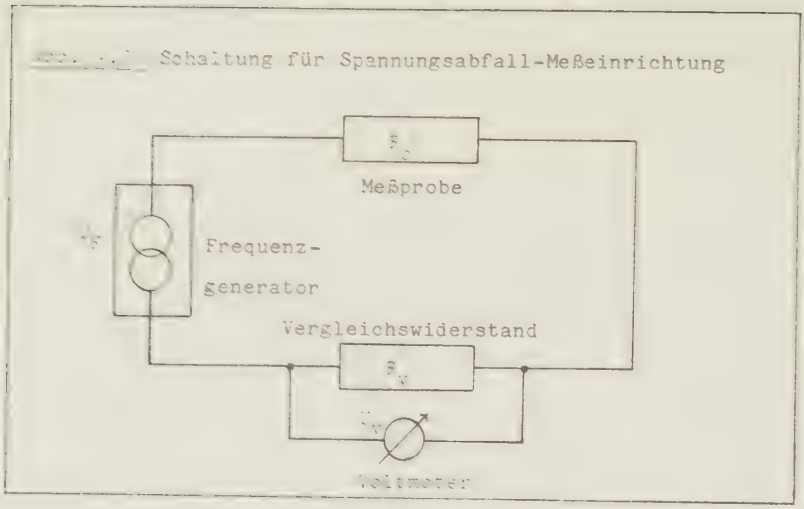
$$\sigma = \frac{1}{R_o} F \qquad (4.14)$$

wobei der Geometriefaktor F gleich dem Quotienten aus Probenlänge und Probenquerschnitt einer zylinderförmigen Probe ist. Es wurde eine Impedanz-Brücke der Firma General Radio (Typ 1656) verwendet. Eine Kapazitätsdekade (J.J. Instruments, Typ C 500) wurde parallel zur Widerstandsdekade der Impedanzbrücke geschaltet. Als externe Stromquelle diente ein Frequenzgenerator der Firma Wavetek (Model 116). Zur Überprüfung der Meßspannung und der Meßfrequenz standen ein Präzisionsvoltmeter (Hewlett-Packard, Typ 400 E) und ein Frequenzzähler (Philips, Typ PM 6613) zur Verfügung.

Für die Messungen an Silberbromid bei tieferen Temperaturen ($T<80°C$) reichte der Meßbereich der Impedanzbrücke (0.1mΩ bis 1.1MΩ) nicht mehr aus. Die Probenwiderstände in diesem Temperaturbereich wurden nach der Methode des Spannungsabfalls bestimmt. Die dabei verwendete Schaltung ist in der Abbildung (4.2) dargestellt. Aus dem Spannungsabfall U_V über dem Vergleichswiderstand R_V ergibt sich mit der Spannung U_F am Ausgang des Frequenzgenerators der Widerstand R_o der Meßprobe zu

$$R_o = \frac{U_F - U_V}{U_V} R_V \qquad (4.15)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß $(w \cdot C_o \cdot R_o)^2 \ll 1$ (s. Gleichung 4.11)



Schaltung für Spannungsabfall-Meßeinrichtung

und somit $|Z| \approx R_x$ ist.

Die bei der Widerstandsmessung mit der Methode des Spannungsabfalls verursachten Fehler ergeben sich aus den Ablesefehlern von U_F und U_V, die jeweils ungefähr 2 Prozent betragen, und dem Fehler des Vergleichswiderstandes (1%). Die Genauigkeit bei der Widerstandsbestimmung mit der Impedanzbrücke ist laut Herstellerangabe besser als 0.5 Prozent. Demgegenüber verursachen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Probentemperatur einen deutlich größeren Fehler. Läßt man systematische Fehler, wie etwa einen konstanten Fehler bei der Temperaturanzeige, außer acht, da sie auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie nur einen geringen Einfluß haben (Friauf, 1973), so kann man mit einem Temperaturfehler von ungefähr ± 0.5K rechnen. Mit dem Ansatz (nach (4.7) und (4.10))

$$\sigma = \frac{\hat{\sigma}}{T} \exp(-E/kT) \qquad (4.16)$$

für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ergibt sich der durch den Temperaturfehler verursachte relative Fehler der Leitfähigkeit zu

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{E}{kT^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot \Delta T \qquad (4.17)$$

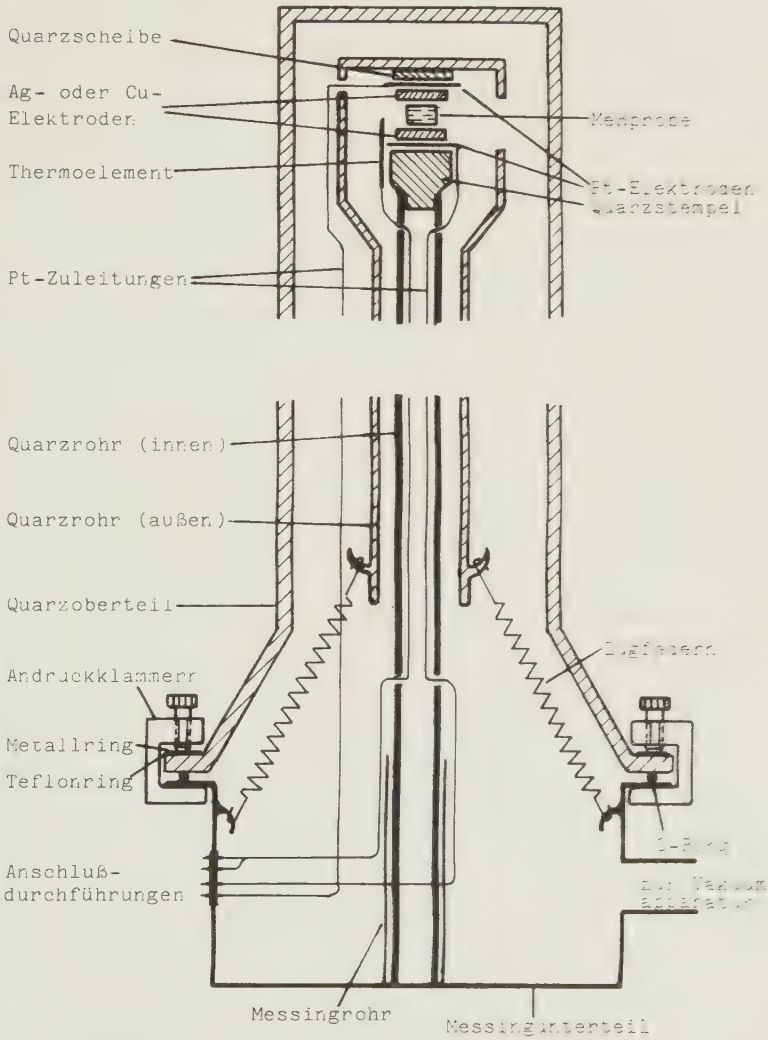
Mit den im Abschnitt (4.5) angegebenen Ergebnissen für die Aktivierungsenergien E der Leitfähigkeiten von AgBr und CuBr erhält man, bei einem Temperaturfehler von 0.5K, in Abhängigkeit von der Temperatur Werte zwischen 1 und 3 Prozent für den relativen Fehler der Leitfähigkeit.
Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Geometriefaktors der Proben sind durch die Ablesegenauigkeit an der verwendeten Mikrometerschraube gegeben. Der dadurch verursachte Fehler in der Leitfähigkeit liegt bei ungefähr 0.5 Prozent.

4.3 Leitfähigkeitsmeßzelle

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine evakuierbare und abschmelzbare Meßzelle verwendet. In dieser Zelle konnten die Proben unter Schutzgas gemessen werden, was für die Messungen an den luft- und feuchtigkeitsempfindlichen CuBr-Proben eine wichtige Voraussetzung war. Die Zelle wurde

zum Einsetzen der Meßproben und Elektroden über eine Schleuse in einen Handschuhkasten gebracht werden. In der Abbildung (4.3) ist ein schematisches Schnittbild der verwendeten Meßzelle dargestellt. Sie besteht außen aus einem Messingunterteil und einem einseitig geschlossenen Quarzrohr als Oberteil. Die plangearbeiteten, nach außen hervorstehenden Endflächen der beiden Teile werden, abgedichtet durch einen O-Ring, durch vier Andruckklammern zusammengepreßt. Der untere Teil der Meßzelle enthält vakuumdicht eingeklebte Kontaktstifte für die Elektrodenzuleitungen und die Anschlüsse des Thermoelelementes, sowie einen seitlich angeschweißten Flansch über den die Zelle an eine Vakuumapparatur angeschlossen werden kann. In der Mitte des Bodens ist ein senkrecht nach oben führendes Messingrohr, das etwas über den äußeren Abschluß dieses unteren Zellenteils hinausragt, angeschweißt. Dieses Rohr dient als Führung für ein Quarzrohr, auf dessen oberem Ende sich ein Andruckstempel aus Quarz befindet. Auf diesem Stempel liegt die untere Platinelektrode (1mm dick, 12mm Durchmesser), deren angeschweißte Zuleitung (Platindraht, 0.5 mm Durchmesser) durch eine Bohrung in das Innere des Quarzrohres und von dort nach unten geführt wird. Die zweite Platinelektrode (gleiche Abmessungen) wird durch ein übergestülptes Quarzrohr, an dessen oberem geschlossenen Ende innen eine Quarzscheibe angebracht ist, auf die zwischen diesen beiden Platinscheiben liegende Meßprobe gedrückt. Zwischen den Platinscheiben und der Probe befinden sich die eigentlichen Elektroden aus Silber oder Kupfer. Durch drei Zugfedern, die jeweils an am unteren Ende dieses äußeren Quarz-

Abb. 4.3: Leitfähigkeitsmeßzelle



rohres und im Messingunterteil angebrachten Häkchen befestigt sind, wird die Quarzscheibe auf Elektroden und Probe gedrückt. Die Zuführung der oberen Platinelektrode wird außerhalb des übergestülpten Quarzrohres zum Anschlußkontakt geführt.
Das Einsetzen der Kupfer- oder Silberelektroden und der Probe erfolgt durch einen seitlichen Ausschnitt in diesem Quarzrohr.
Die Bestimmung der Probentemperatur erfolgt durch ein Mantelthermoelement, das durch das innere Quarzrohr geführt wird und durch eine Bohrung kurz unterhalb des unteren Andruckstempels aus dem Rohr so weit nach oben herausragt, daß sich die Spitze auf Höhe der Probenmitte und ungefähr 5 mm neben der Probe befindet.
Die komplett montierte Zelle wird für eine Messung in einen temperaturgeregelten elektrischen Ofen geschoben. Die Zelle befindet sich dabei bis zu ungefähr 2/3 der Länge des äußeren Quarzschutzrohres in dem Ofen, so daß die Andruckfedern nicht mit erhitzt werden.

4.4 Probenherstellung und Durchführung der Messungen

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden Proben der gleichen Art verwendet, wie sie auch für die Tracerdiffusionsexperimente hergestellt wurden (s. Kapitel 2.2 und 2.3). Lediglich die Abmessungen der Proben mußten entsprechend den speziellen Erfordernissen der Leitfähigkeitsmeßmethode gewählt werden. Da der

Probenwiderstand direkt proportional dem Geometriefaktor F=L/A der zylinderförmigen Meßprobe ist, mußte dieses Verhältnis groß genug sein, daß auch bei der höchsten angestrebten Meßtemperatur der Probenwiderstand noch groß gegen den Eigenwiderstand der Leitfähigkeitsapparatur war. Dadurch war gewährleistet, daß der Meßfehler im Bereich hoher Leitfähigkeiten nicht zusätzlich durch die Unsicherheiten bei der Bestimmung des Eigenwiderstandes der Apparatur anstieg.

Die Messungen an Silberbromid wurden an einem Einkristall von ungefähr 9 mm Länge und einem Durchmesser von 10 mm durchgeführt. Bei den Messungen an Kupfer(I)-bromid wurde nach verschiedenen Vorversuchen eine Probenlänge von 7 mm und ein Probendurchmesser von 4.5 mm gewählt. Vor jeder Messung wurde die Leitfähigkeitszelle komplett demontiert, und alle Quarz- und Platinteile wurden sorgfältig mit reinster, heißer konzentrierter Salpetersäure gereinigt. Nach gründlichem Spülen mit bidestilliertem Wasser und anschließendem Trocknen wurde die Zelle wieder zusammengesetzt, auf einen Druck von weniger als 10^{-5} mbar evakuiert und über Nacht bei 600°C ausgeheizt. Vor jeder Messung wurde der temperaturabhängige Eigenwiderstand der Leitfähigkeitszelle und ihrer Zuleitungen bestimmt, indem eine Messung ohne eingesetzte Probe, also mit kurzgeschlossenen Elektroden, durchgeführt wurde. Alle gemessenen Probenwiderstände wurden um diesen Eigenwiderstand korrigiert.

Das Einsetzen der Proben und Elektroden erfolgte, um Luft- und Feuchtigkeitszutritt auszuschließen (s. auch Kap. 2.2, 2.3 und 5.3), im Handschuhkasten unter Stickstoff (Messer-Griesheim,

99.999%). Für die Messungen an Silberbromid wurden Elektroden aus Silber (12·12 mm, 0.2mm dick) verwendet. Nach dem Einsetzen von Probe und Elektroden wurde die Zelle jeweils dreimal durch Evakuieren und anschließendes Füllen mit Stickstoff gespült. Danach wurde sie für die Messung bis zu einem N_2-Druck von 450 Torr gefüllt. Um einen guten Kontakt zwischen Probe und Elektroden zu erhalten, wurde die Meßzelle 12 Stunden bei 380°C getempert. Da AgBr sich bei dieser Temperatur ausreichend plastisch verhält, konnte durch dieses Tempern eine sehr gute 'Verschmelzung' der Probe mit den Silberelektroden erzielt werden. Vorversuche zu den Messungen an CuBr hatten ergeben, daß es sehr schwierig war, auf die gleiche Art einen ähnlich guten Kontakt zwischen einer CuBr-Probe und Elektroden aus Kupferblech herzustellen. Diese Schwierigkeiten konnten jedoch durch die Verwendung dickerer Kupferelektroden und einer sorgfältigen Glättung der Elektroden- und Probenoberflächen überwunden werden. Die Kupferelektroden (12 mm Durchmesser, 3 mm dick) wurden auf einer Drehbank aus einem größeren Kupferstab gefertigt. Die Oberflächen der Elektroden, die auf der Probe aufliegen sollten, wurden dann mit korundfreiem Schmiergelleinen planpoliert. Vor dem Einsetzen in die Leitfähigkeitsmeßzelle wurden die Elektroden vier Stunden bei 350°C im Wasserstoffstrom reduziert, danach im Hochvakuum ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) in einer Quarzampulle ausgeheizt und anschließend in dem evakuierten Gefäß in den Handschuhkasten gebracht. Die Stirnflächen der CuBr-Probe wurde ebenfalls sorgfältig mit einer Mikrofeile aus Edelstahl planpoliert. Die weiteren Meßvorbereitungen entsprachen denen

für die Messung an AgBr. Zum Tempern der Probe wurde die Zelle für 16 Stunden auf 370°C erhitzt.

Nach dem Tempern der Proben wurde zunächst geprüft, ob die Widerstandswerte bei den Temper-Temperaturen über einen Zeitraum von mehreren Stunden konstant blieben. Dies war bei allen Messungen der Fall. Für jede Probe wurde danach zunächst eine Meßreihe bei abnehmender Temperatur und anschließend, zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse, bei steigender Temperatur aufgenommen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Meßpunkten betrug jeweils 2-4 Stunden. Änderte sich ein Widerstandswert bei konstanter Probentemperatur für ca. 30 Minuten nicht mehr, so wurde dieser Wert als Meßwert aufgenommen. Bei jeder Temperatur wurde die Frequenzabhängigkeit des Widerstandes in einem Bereich von 500 Hz bis 40 kHz bestimmt. In der Abbildung (4.4) ist der typische Verlauf des Probenwiderstandes in Abhängigkeit von der Meßfrequenz am Beispiel des CuBr für verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei großen Probenwiderständen ließ sich eine Frequenzabhängigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit der Apparatur kaum erkennen; die Widerstandsänderungeren waren kleiner als 1 Prozent. Bei kleiner werdenden Probenwiderständen zeigte sich, daß der Widerstand mit steigender Meßfrequenz abnahm und ab einem bestimmten Wert konstant blieb. Je kleiner ein Widerstand innerhalb einer Meßreihe war, desto höher war die Grenzfrequenz, bei welcher der Widerstand frequenzunabhängig wurde. Die höchste festgestellte Grenzfrequenz betrug 1 kHz bei den Messungen an AgBr und 10 kHz bei den Messungen an CuBr. Alle Leitfähigkeitswerte wurden deshalb aus

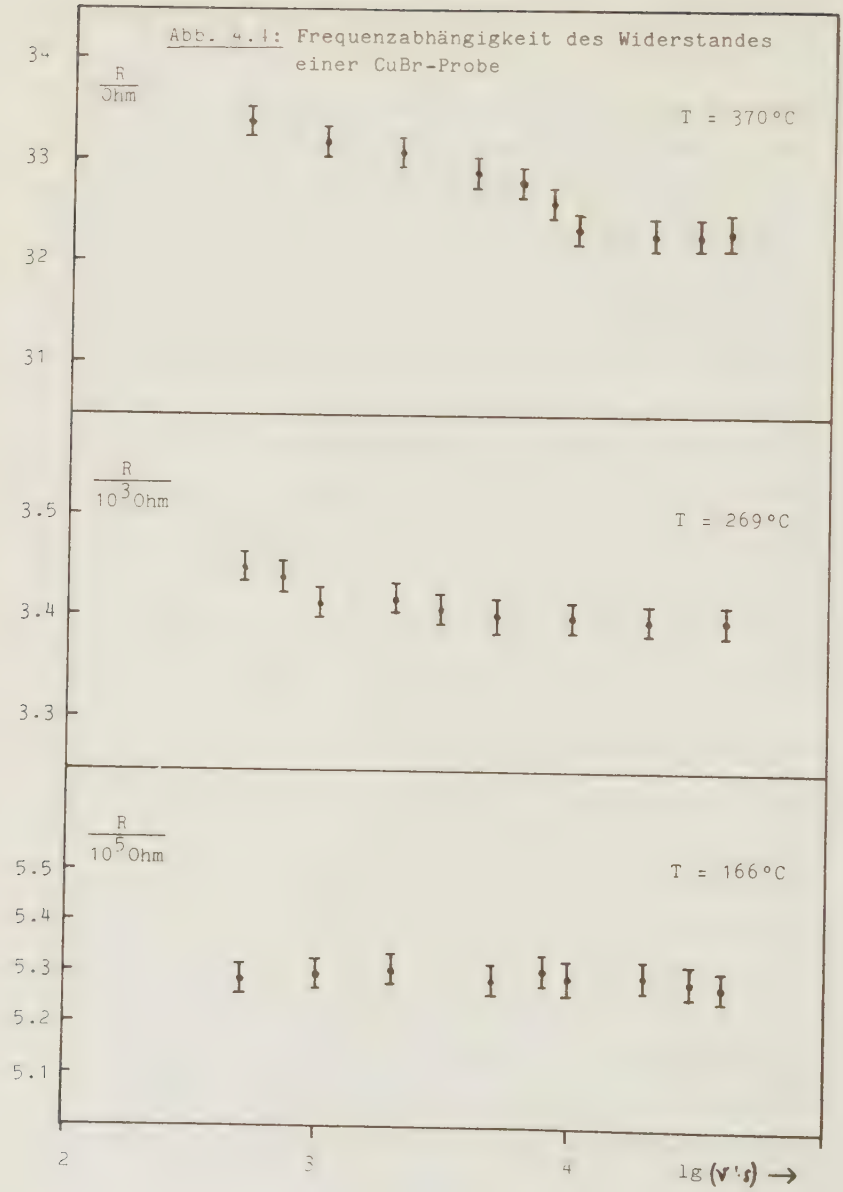


Abb. 4.1: Frequenzabhängigkeit des Widerstandes einer CuBr-Probe
R / Ohm
T = 370°C
34
33
32
31
R / 10^3 Ohm
T = 269°C
3.5
3.4
3.3
R / 10^5 Ohm
T = 166°C
5.5
5.4
5.3
5.2
5.1
2
3
4
lg (ν/s) →

den Probenwiderständen bei diesen Meßfrequenzen berechnet. Die Tatsache, daß der Widerstand der gemessenen Proben nicht ganz frequenzunabhängig ist, zeigt, daß die Beschreibung der Meßproben als Widerstand mit parallelgeschalteter Kapazität eine idealisierte Annahme darstellt. Für den Fall, daß der Kontakt zwischen Probe und Elektroden unvollständig und durch kleine Luftspalte unterbrochen ist, müßte dieses Ersatzschaltbild um einen oder mehrere in Serie geschaltete Kondensatoren erweitert werden (Miliotis und Yoon, 1969). Neben diesem Effekt können zu einer Frequenzabhängigkeit des Probenwiderstandes im Kristall befindliche, relaxierende Dipole, wie zum Beispiel Assoziate zwischen Leerstellen und zweiwertigen Fremdatomen, beitragen (Breckenridge, 1950; Sano und Tomiki, 1966; Varotsos, 1974). Einflüsse bei tieferen Meßfrequenzen können durch die Möglichkeit einer Hemmung des Ladungsübertritts an der Grenzfläche Probe-Elektrode entstehen (Friauf, 1954).

4.5 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

4.5.1 Silberbromid

Die Leitfähigkeit des Silberbromids wurde in einem Temperaturbereich von 25 bis 380°C bestimmt. In der Abbildung (4.5) sind die Ergebnisse der Messungen in der Form $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ dargestellt. Die Wertepaare sind im Anhang in der Tabelle (1)

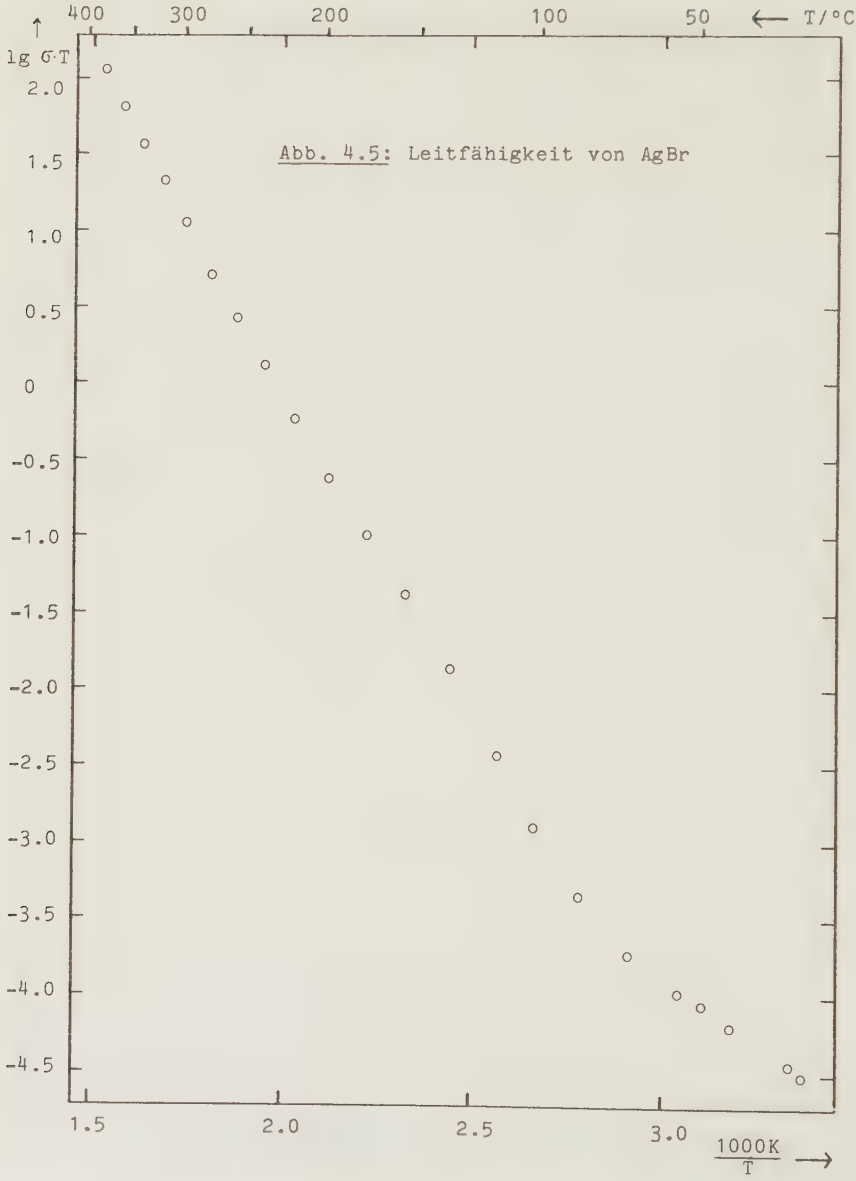


Abb. 4.5: Leitfähigkeit von AgBr

angegeben.

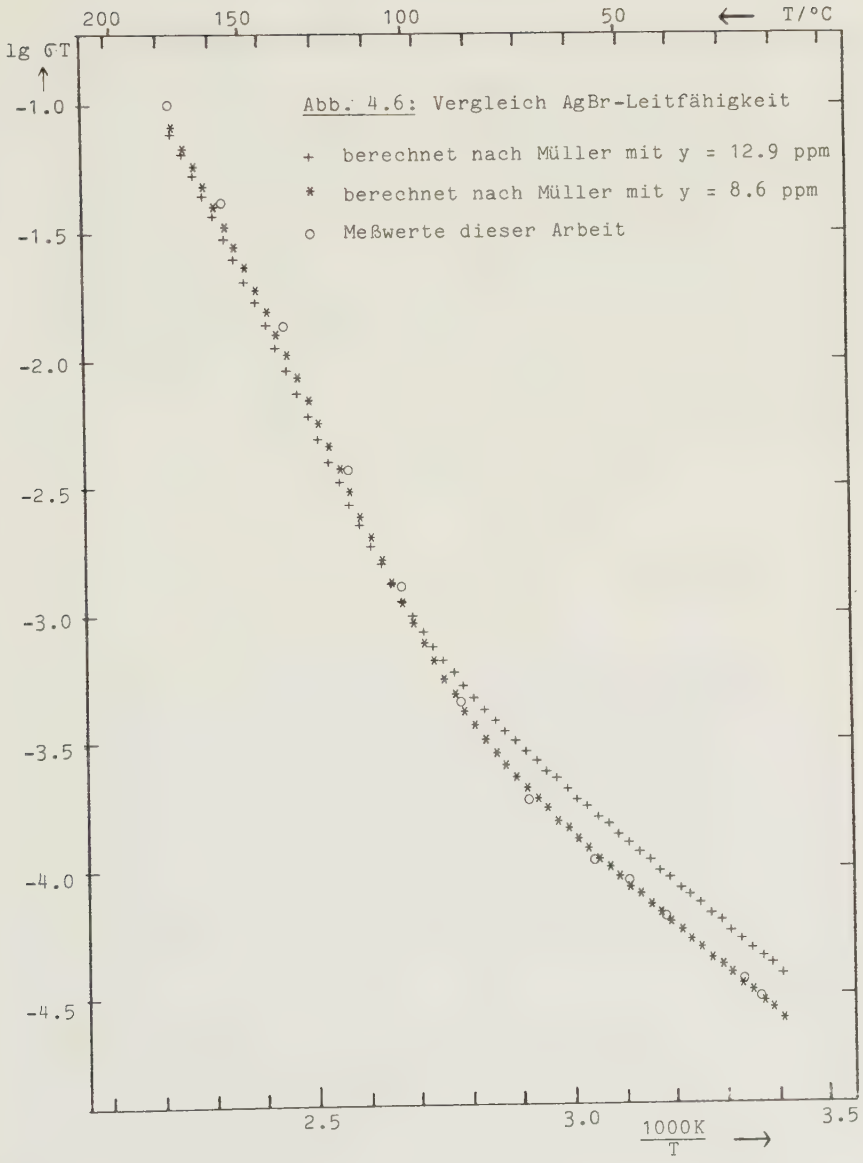
Der Verlauf der Leitfähigkeit entspricht den Ergebnissen der Messungen von Müller (1965). Die Leitfähigkeitskurve zeigt im Eigenfehlordnungsbereich einen gekrümmten Verlauf, der einem Anstieg der scheinbaren Aktivierungsenergie E_a mit steigender Temperatur entspricht. Zu tieferen Temperaturen hin (ab ungefähr 145°C) verringert sich die Leitfähigkeit zunächst gegenüber dem extrapolierten weiteren Verlauf des Eigenfehlordnungsbereiches. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein Übergang der Leitfähigkeit durch Ag-Zwischengitterionen zur Leitfähigkeit durch Ag-Leerstellen stattfindet. Der Eigenfehlordnungsgrad wird so klein, daß die durch Fremdfehlordnung vorhandene, konstante Leerstellenkonzentration c_o im Fehlordnungsgleichgewicht (Gleichung (3.4)) einen immer größeren Einfluß hat (Übergang von Gleichung (3.6) zu (3.10). Dadurch geht die Anzahl der beweglicheren Zwischengitterionen schneller zurück, als es dem Verlauf der thermischen Fehlordnung entspricht (Koch und Wagner, 1937). Wenn diese gegenüber der Zahl der Leerstellen sehr klein geworden ist, wird die Leitfähigkeit entsprechend Gleichung (4.7) nur noch durch die Fremdfehlordnung bestimmt. Dies trifft bei der vorliegenden Messung für Temperaturen unterhalb 60°C zu.

Eine einfache Bestimmung der Grundverunreinigung des verwendeten Kristalls nach Gleichung (4.6) ist dann möglich, wenn für eine Meßprobe mit bekannter Dotierung an zweiwertigen Kationen ein σ-T-Wertepaar aus dem geradlinigen Störleitungsbereich bekannt ist. Es muß allerdings sichergestellt sein, daß für

diese Vergleichsangabe eine merkliche Fehlerassoziation ausgeschlossen werden kann. Müller ermittelt die Dotierungen seiner Proben durch Vergleich der extrapolierten Leitfähigkeiten der Fremdfehlordnungsbereiche mit der Leitfähigkeit einer Eichprobe. Für diese mit 100 ppm Fe^{++} dotierte Meßprobe gibt er eine Leitfähigkeit von $1.42 \cdot 10^{-5}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei 100°C an. Für die eigene Meßprobe ergibt sich aus der Extrapolation des linearen Leitfähigkeitsverlaufs unterhalb von 60°C, für 100°C eine Leitfähigkeit von $1.22 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Mit der Annahme, daß die Leitfähigkeit im Fremdfehlordnungsbereich direkt proportional der Konzentration an Ag-Lücken bzw. zweiwertigen Fremdionen ist (Gleichung 4.6), eine Assoziation also vernachlässigt werden kann, errechnet sich diese Konzentration zu $8.6 \cdot 10^{-6}$. Eine Überprüfung dieses Ergebnisses kann mit Hilfe der von Müller durch Ausgleichsrechnungen ermittelten Fehlordnungsparameter durchgeführt werden. Für Temperaturen unterhalb des gekrümmt verlaufenden Eigenleitungsbereiches (T<175°C) kann die Leitfähigkeit bei vernachlässigbarer Assoziation durch den Ansatz

$$\sigma = \frac{eN}{2T} \cdot B_v \cdot \exp(-U_v/kT) \cdot (y^2+4A^2 \cdot \exp(-E_F/kT))^{1/2}+y + B_i \cdot \exp(-U_i/kT) \cdot (y^2+4A^2 \cdot \exp(-E_F/kT))^{1/2}-y \qquad (4.18)$$

beschrieben werden. Es sind dabei U_v und U_i die Aktivierungsenergien für die Beweglichkeit der Ag-Leerstellen bzw. der Ag-Zwischengitterionen, E_F die Frenkel-Fehlordnungsenergie und B_v, B_i und A Konstanten.


200
150
100
50
T/°C
lg σT
-1.0
-1.5
-2.0
-2.5
-3.0
-3.5
-4.0
-4.5
2.5
3.0
3.5
1000K/T
Abb. 4.6: Vergleich AgBr-Leitfähigkeit
+ berechnet nach Müller mit y = 12.9 ppm
* berechnet nach Müller mit y = 8.6 ppm
o Meßwerte dieser Arbeit

Die nach Gleichung (4.18) mit den von Müller angegebenen Werten für diese Größen und der ermittelten Konzentration y = 8.6 ppm berechnete Leitfähigkeitskurve ist zusammen mit den Meßwerten in der Abbildung (4.6) dargestellt. Zum Vergleich ist der für eine um 50 Prozent größere Konzentration ($y = 12.9 \cdot 10^{-6}$) berechnete Leitfähigkeitsverlauf ebenfalls miteingezeichnet. Aufgrund der guten Übereinstimmung der gmessenen Leitfähigkeiten mit den für y = 8.6 ppm berechneten, kann für diese Konzentrationsangabe eine Genauigkeit von ± 10 Prozent angenommen werden.

4.5.2 Kupfer(I)-bromid

Die elektrische Leitfähigkeit des CuBr wurde im Temperaturbereich von 155 bis 390°C bestimmt. In diesem Bereich kann der Anteil der elektronischen Leitfähigkeit durch Defektelektronen gegenüber der Ionen-Leitfähigkeit vernachlässigt werden (Wagner und Wagner, 1957; Hoeppener, 1980). Die Ergebnisse der Messungen sind in der Abbildung (4.7) entsprechend $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ dargestellt. Die Meßwerte sind im Anhang in der Tabelle (2) aufgeführt.
Der Verlauf der Leitfähigkeit läßt sich in der gewählten Darstellung im gesamten Temperaturbereich der γ-Phase in guter Näherung durch ein Polynom zweiten Grades beschreiben:

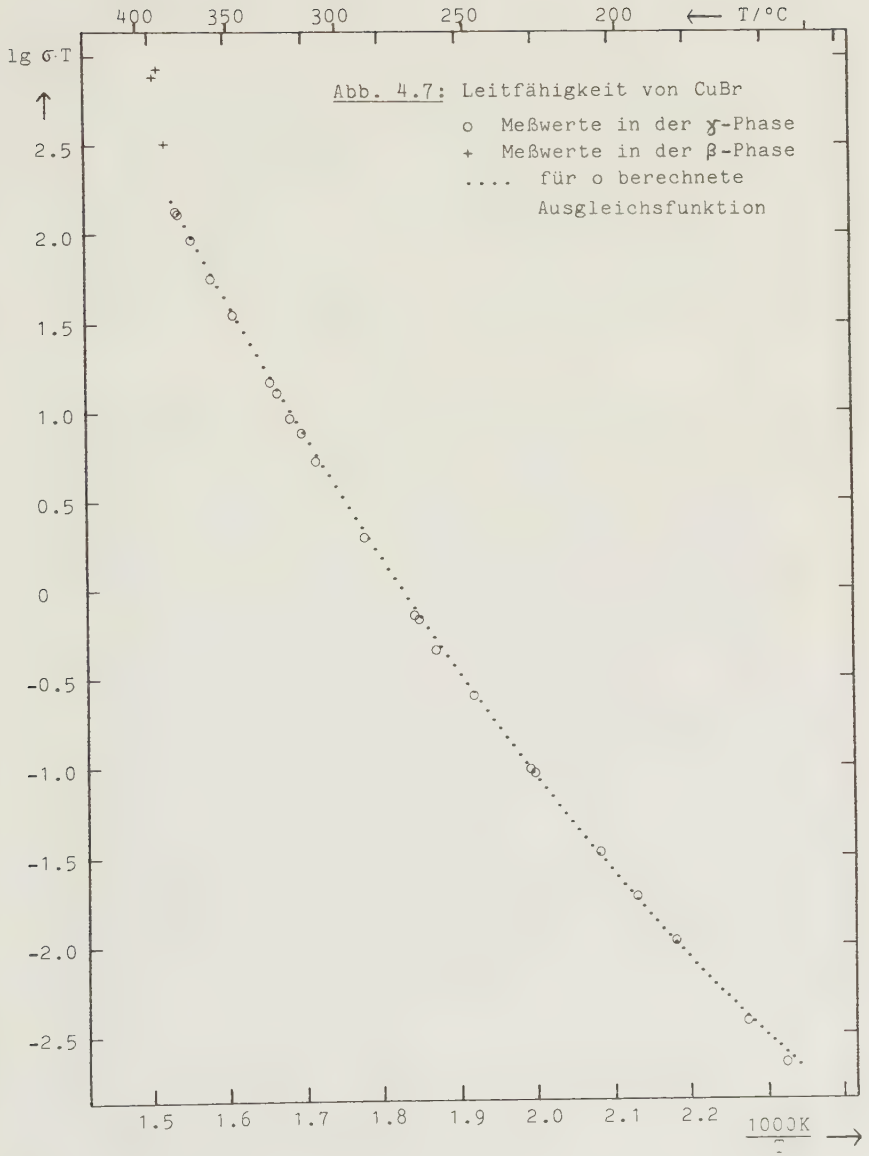


Abb. 4.7: Leitfähigkeit von CuBr

$$\lg(\delta T) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \qquad (4.19)$$

Die durch die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate an die Meßwerte angepaßte Funktion hat die Koeffizienten:
$a = 20.886$, $b = -16304$ K, $c = 2664070$ K².
In der Abbildung (4.7) ist diese berechnete Ausgleichsfunktion ebenfalls dargestellt.
Beim Übergang zur β-Phase steigt die Leitfähigkeit sprunghaft an.
Der ermittelte Leitfähigkeitsverlauf stimmt mit den Ergebnissen von Tubandt und Mitarbeitern (1931) und Hoeppener (1980), bis auf geringe Abweichungen bei Temperaturen unter 200°C, gut überein. Die etwas größere Steigung der Leitfähigkeitskurve unterhalb dieser Temperatur deutet auf eine größere Reinheit der Meßprobe gegenüber den Proben der oben genannten Autoren hin (Hoeppener, 1980). In der Abbildung (4.8) sind zusammen mit den eigenen Meßwerten die zum Vergleich genannten Ergebnisse im Bereich der γ-Phase dargestellt.
Da die Leitfähigkeitskurve bei Temperaturen oberhalb von 305°C sowie unterhalb von 200°C nahezu linear verläuft, lassen sich aus den Steigungen dieser beiden Kurventeile die scheinbaren Aktivierungsenergien für diese beiden Temperaturbereiche ermitteln: $E_a(T>305°C) = 1.56$ eV, $E_a(T<200°C) = 0.96$ eV.

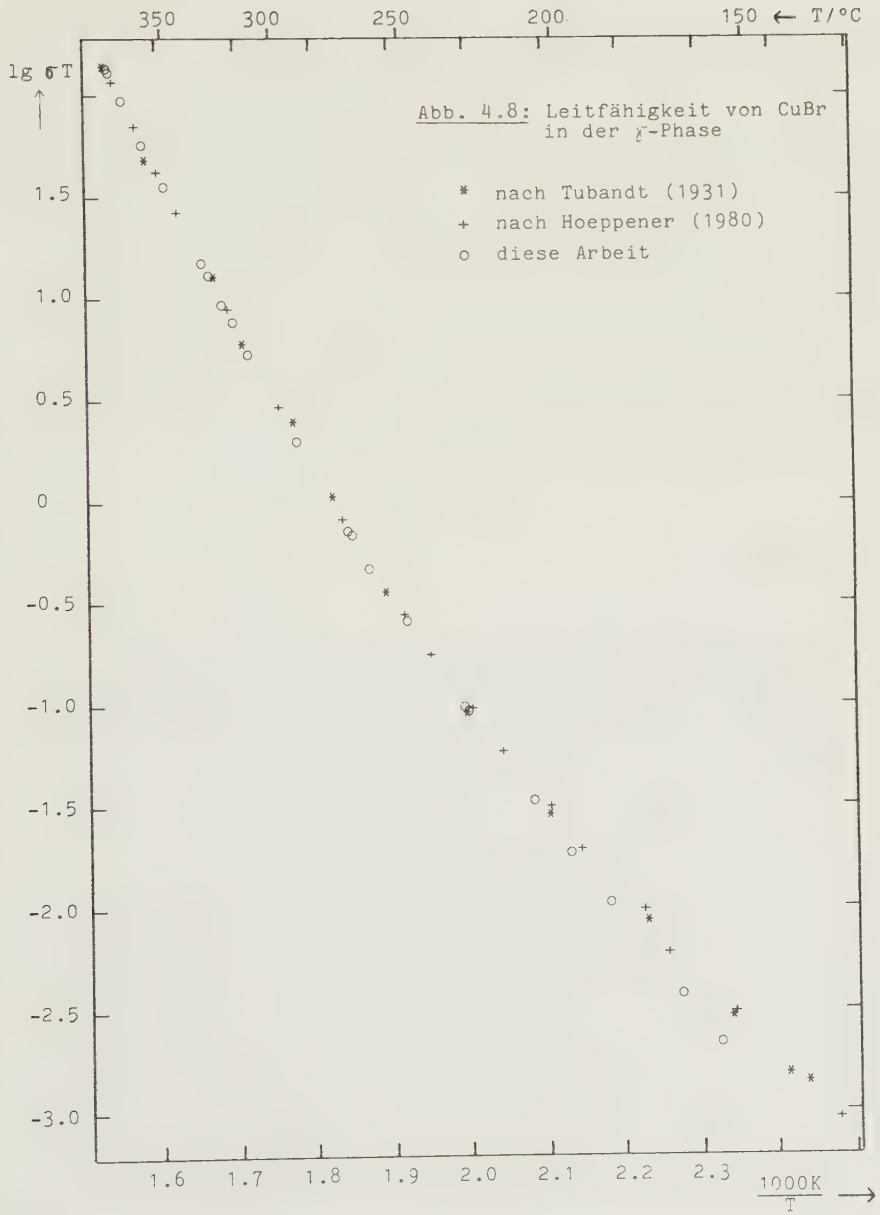


Abb. 4.8: Leitfähigkeit von CuBr in der γ-Phase

5. Tracerdiffusionsmessungen

Im folgenden Kapitel sollen zunächst die Grundlagen der Standardtracertechnik erläutert werden. Anschließend wird über das verwendete radioaktive Material berichtet. Danach erfolgt eine Beschreibung der praktischen Durchführung der Experimente.
Im letzten Abschnitt werden die für die Auswertung wichtigen Ergebnisse von Testmessungen besprochen und die Auswertung erläutert.

5.1 Grundlagen

Eine ausführliche Darstellung der mathematischen Grundlagen zur Behandlung von Diffusionsproblemen in Festkörpern findet sich zum Beispiel bei Crank (1975), Jost (1960) und Shewmon (1963). An dieser Stelle soll nur eine kurze Besprechung des vorliegenden Problems erfolgen.
Bei der Bestimmung eines Tracerdiffusionskoeffizienten wird prinzipiell die Änderung einer bekannten räumlichen Verteilung der Traceratome im Diffusionsmedium gemessen. In einem Festkörper kann eine solche Änderung dann stattfinden, wenn die Traceratome die Möglichkeit haben, durch atomare Sprungprozesse ihre Position im Teilchengitter zu wechseln. Die daraus resultierende zeitliche Änderung der Tracerkonzentration an irgend einer Stelle im Gitter wird durch die allgemeine Form des

zweiten Fick'schen Gesetzes beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div } (D \text{ grad } c) \qquad (5.1)$$

Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Diffusion in einem isotropen Medium erfolgt, der Diffusionskoeffizient also richtungsunabhängig ist.
Werden die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß die Diffusion nur in eine Raumrichtung stattfinden kann, so erhält man aus der Gleichung (5.1) die vereinfachte Form für den eindimensionalen Fall

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (5.2)$$

woraus im Fall eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (5.3)$$

Gleichung (5.3) gilt ebenfalls für den Fall der eindimensionalen Diffusion in einem anisotropen Medium, wobei der Diffusionskoeffizient dann aber eine richtungsabhängige Größe ist.
Die Diffusion in nur eine Richtung kann sehr einfach am Beispiel eines zylinderförmigen Diffusionsmediums erläutert werden. Der Zylinder habe den Querschnitt Q und keine Begrenzung der Längenausdehnung (x-Richtung). Die Gesamtmenge der diffundierenden Teilchen i befinde sich an einer beliebigen

Stelle gleichverteilt über den Querschnitt Q, so daß Diffusion nur in Richtung der x-Koordinate stattfinden kann. Eine einfache Lösung der Differentialgleichung (5.3) kann für diesen Fall unter folgender Randbedingung erhalten werden:
Vor Beginn der Diffusion (zum Zeitpunkt t = 0) muß die Gesamtmenge der Teilchen i sich in einer 'unendlich dünnen' Schicht an einer Stelle x = 0 befinden. Es muß für die Konzentration c der diffundierenden Teilchen also gelten:

$$t = 0: \; c = 0 \text{ für } x \neq 0 \text{ und } c = \infty \text{ für } x = 0$$

Es ergibt sich damit:

$$c = \frac{A}{t^{1/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D t} \right) \tag{5.4}$$

Für die Gesamtmenge N_o der Teilchen i muß gelten:

$$N_o = Q \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx \tag{5.5}$$

Ist c durch die Geichung (5.4) gegeben, so erhält man mit dieser Bedingung für die Konstante A den Ausdruck

$$A = \frac{N_o}{2 \cdot Q \, (\pi \cdot D)^{1/2}} \tag{5.6}$$

und somit eine vollständige Lösung für die Konzentrationsverteilung.

$$c = \frac{N_o}{2 \cdot Q \cdot (\pi \, D \cdot t)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4 \, D \cdot t} \right) \qquad (5.7)$$

Die durch die Gleichung (5.7) gegebene Funktion ist in der Abbildung (5.1) als '$c^* = c \cdot Q / N_o = f(x, D \cdot t)$' für verschiedene Werte des Produktes $D \cdot t$ dargestellt.

Von größerer praktischer Bedeutung ist die Betrachtung der Diffusion in einem halbseitig unendlich langen Zylinder, der an der Stelle $x = 0$ begrenzt ist. Die Lösung der Diffusionsgleichung für diesen Fall beschreibt die Konzentrationsverteilung, wenn sich zum Zeitpunkt $t = 0$ die Gesamtmenge der diffundierenden Substanz auf der Stirnfläche des Zylinders ($x = 0$) ebenfalls ausschließlich in einer unendlich dünnen Schicht befunden hat. In diesem Fall ist Diffusion nur in positive x-Richtung möglich, was übertragen auf das erste Beispiel einer Reflexion aller in negative x-Richtung diffundierenden Teilchen an einer undurchlässigen Grenzfläche in $x = 0$ entspricht. Da c symmetrisch bezüglich $x = 0$ ist, ergibt die Überlagerung der jeweils gleichgroßen Konzentrationswerte die resultierende Funktion

$$c = \frac{N_o}{Q \cdot (\pi \cdot D \cdot t)^{1/2}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4 \cdot D \cdot t} \right) \qquad (5.8)$$

welche die Verteilung des Tracers für ein entsprechend durchgeführtes Experiment beschreibt. Ist es nun möglich, die Konzentration c der eindiffundierten Teilchen als Funktion der Ortskoordinate x zu bestimmen, so kann D durch eine einfache Auswertung erhalten werden. Man trägt den natürlichen Logarithmus der Konzentrationswerte gegen das Quadrat der Ortskoordi-

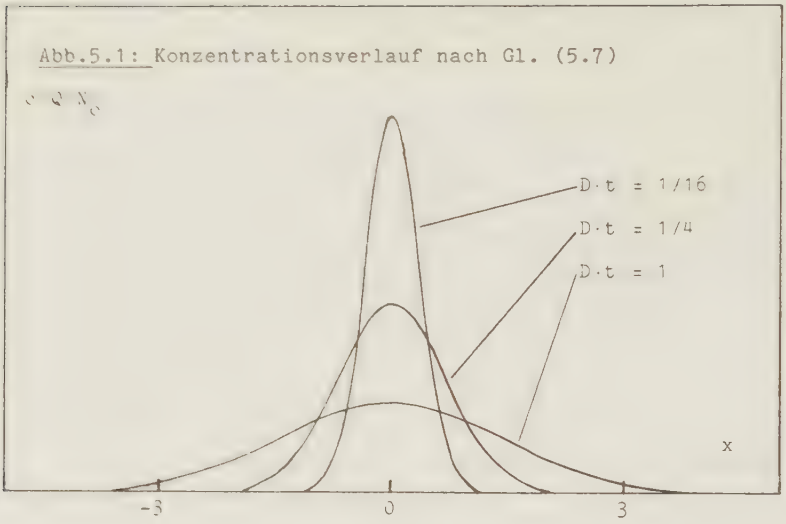


Abb.5.1: Konzentrationsverlauf nach Gl. (5.7)

nate auf und erhält als Verbindungslinie dieser Punkte eine Gerade mit der Steigung $-4 \cdot D \cdot t$. Bei bekannter Diffusionszeit läßt sich somit D berechnen.

Die Randbedingungen, unter denen die Gleichungen (5.7) und (5.8) abgeleitet wurden, lassen sich erklärlicherweise bei einem Experiment nicht einhalten. Es ist also von Interesse, die Gültigkeit dieser Beziehungen für praktisch vorliegende Meßbedingungen zu prüfen. Zunächst soll der Einfluß einer endlichen Ausdehnung des Diffusionsmediums betrachtet werden. Hat der im zweiten Beispiel beschriebene Zylinder die Länge l, so ist er, analog dem Übergang vom unendlich langen zum einseitig unendlich langen Zylinder, jetzt von zwei für die dif-

fundierenden Teilchen undurchdringlichen, reflektierenden Flächen begrenzt. An der zweiten, neuen Grenzfläche werden ankommende Teilchen in der gleichen Weise reflektiert wie an der ersten Grenzfläche; die Konzentrationsfunktionen überlagern sich entsprechend.
Es ist nun allerdings leicht ersichtlich, daß die Lösungen für unendliche Systeme ohne weiteres auf endliche Systeme angewendet werden können, wenn die Konzentration c der diffundierenden Teilchen in der Nähe der Systemgrenze schon sehr klein geworden ist. Im allgemeinen wird die Bedingung für die Länge l des Systems dadurch festgelegt, daß l groß sein soll gegenüber der mittleren Eindringtiefe der Teilchen i.

$$l \gg (2 \cdot D \cdot t)^{1/2} \qquad (5.9)$$

Die zweite Abweichung bei praktischen Experimenten gegenüber den bei der Ableitung der Lösung der Differentialgleichung gemachten Annahmen besteht darin, daß eine unendlich dünne Flächenquelle für den Zeitpunkt t = 0 des Experimentes nicht verwirklicht werden kann. Es wird immer eine Schicht endlicher Dicke vorliegen. Für den Fall eines beidseitig unendlich langen Zylinders mit einer gleichmäßigen Anfangsverteilung der diffundierenden Teilchen in einer Schicht der Breite 2·h erhält man eine Konzentrationsverteilung, die man sich als Überlagerung von einzelnen Flächenquellen, die sich innerhalb dieser Schicht befinden, vorstellen kann. Mathematisch erfordert dies die Integration von x-h bis x+h über die Lösung für eine

Flächenquelle (Gleichung 5.7). Mit den Randbedingungen

$$t = 0: c = c_o \text{ für } -h < x < +h \text{ und } c = 0 \text{ für } |x| > h$$

erhält man als Lösung:

$$c = \frac{c_o}{2} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{h+x}{(4 D t)^{1/2}} \right) + \operatorname{erf}\left(\frac{h-x}{(4 D t)^{1/2}} \right) \right) \qquad (5.10)$$

Hierbei ist c_o die Konzentration der diffundierenden Teilchen zum Zeitpunkt $t = 0$ in dem Bereich von $-h$ bis $+h$. Die Funktion $\operatorname{erf}(z)$ wird als Gauß'sches Fehlerintegral bezeichnet.

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp(-\eta^2)\, d\eta \qquad (5.11)$$

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf}(z) \; ; \; \operatorname{erf}(\infty) = 1 \qquad (5.12)$$

In der Abbildung (5.2) ist der durch Gleichung (5.10) gegebene Konzentrationsverlauf für verschiedene Werte von $h/(4 D t)^{1/2}$ dargestellt.

Gleichung (5.10) gilt ebenfalls unverändert für den Fall des einseitig unendlich langen Zylinders. An der Stelle $x = 0$ ist $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ für alle Werte von t. Daher findet Diffusion in Richtung positiver x-Werte nur durch Teilchen aus dem Bereich $0 < x < h$ und Diffusion in Richtung negativer x-Werte entsprechend nur durch Teilchen aus dem Bereich $0 > x > -h$ statt. Eine Zerteilung des Systems durch eine Ebene in $x = 0$ zu einer beliebigen Zeitpunkt hat also keinen Einfluß auf die Konzentrationsverteilung.

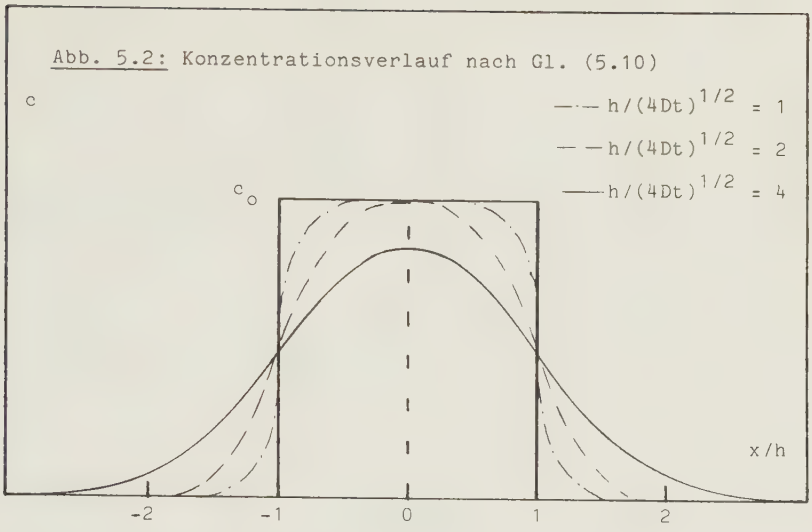


Abb. 5.2: Konzentrationsverlauf nach Gl. (5.10)

Wird in Gleichung (5.10) der Betrag von x sehr groß gegenüber dem Betrag von h, so ergibt der Grenzübergang $|h| \rightarrow 0$ exakt die Lösung für den Fall der unendlich dünnen Flächenquelle.

Als dritte Einschränkung der zur Gleichung (5.8) führenden 'idealen' Diffusionsbedingungen muß schließlich noch berücksichtigt werden, daß im allgemeinen bei Diffusionsversuchen keine Konzentrationsverteilung gemessen wird, sondern der Gehalt an eindiffundierter Substanz in einzelnen, aufeinanderfolgenden Teilbereichen des Systems bestimmt wird.

Für den betrachteten Fall der Diffusion in einem Zylinder ist dieser Gehalt gleich der Teilchenmenge N in einem Bereich von x_1 bis x_2 entlang der Diffusionsrichtung. N ergibt sich als Produkt des Zylinderquerschnitts und des Integrals der Konzen-

trationsfunktion über diesen Bereich.

$$N = Q \cdot \int_{x_1}^{x_2} c \, dx \qquad (5.13)$$

Mit den Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung (5.10) ergibt sich im Falle eines einseitig unendlich langen Zylinders

$$N = \frac{N_o}{2h} \cdot \left(\int_{x_1}^{x_2} \operatorname{erf}\left(\frac{h+x}{(4Dt)^{1/2}}\right) dx + \int_{x_1}^{x_2} \operatorname{erf}\left(\frac{h-x}{(4Dt)^{1/2}}\right) dx \right) \qquad (5.14)$$

und mit

$$u = \frac{h+x}{(4 \cdot D \cdot t)^{1/2}} \; ; \quad v = \frac{h-x}{(4 \cdot D \cdot t)^{1/2}}$$

$$N = \frac{N_o \cdot (Dt)^{1/2}}{h} \left(\int_{u_1}^{u_2} \operatorname{erf}(u) \, du - \int_{v_1}^{v_2} \operatorname{erf}(v) \, dv \right) \qquad (5.15)$$

Für die mittlere Konzentration an diffundierten Teilchen im Bereich $\Delta x = x_2 - x_1$ gilt damit:

$$\bar{c} = \frac{N}{Q \cdot \Delta x} \qquad (5.16)$$

$$\bar{c} = \frac{N_o \cdot (Dt)^{1/2}}{h \cdot Q \cdot \Delta x} \cdot \left(\int_{u_1}^{u_2} \operatorname{erf}(u) \, du - \int_{v_1}^{v_2} \operatorname{erf}(v) \, dv \right) \qquad (5.17)$$

wobei sich die Integrale nach

$$\int_a^b \mathrm{erf}(z)\,dz = b\cdot\mathrm{erf}(b) + \left(\exp(-b^2)/\pi^{1/2}\right) - a\cdot\mathrm{erf}(a) - \left(\exp(-a^2)/\pi^{1/2}\right) \qquad (5.18)$$

berechnen lassen.

Tabellierte Werte für erf(z), sowie Näherungsformeln zur Berechnung von erf(z), sind zum Beispiel bei Abramowitz und Stegun (1970) zu finden.

Für praktische Anwendungen ist es nun wichtig zu wissen, in welcher Größenordnung der Fehler ist, wenn man ein Experiment nach Gleichung (5.8) auswertet, obwohl strenggenommen Gleichung (5.17) gilt. Dieser Fehler läßt sich durch einen Korrekturfaktor ausdrücken, der durch den Quotienten der Gleichungen (5.8) und (5.17) gegeben ist. Wird ein Experiment so durchgeführt, daß in n Schichten der Ausdehnung Δx die mittlere Konzentration $\bar{c}$ ermittelt wird und jeweils der Koordinate $(n-1/2)\cdot\Delta x$, also der Mitte des Bereiches Δx, zugeordnet wird, so ergibt sich für dieses Verhältnis als Funktion von D t, h, x und n

$$V = \frac{h\cdot\Delta x}{D\cdot t^{1/2}} \cdot \frac{\exp\left(-(n-1/2)^2\cdot\Delta x^2/4Dt\right)}{\int_{u_1}^{u_2}\mathrm{erf}(u)\,du - \int_{v_1}^{v_2}\mathrm{erf}(v)\,dv} \qquad (5.19)$$

$$u = \frac{h+x}{(4\,D\cdot t)^{1/2}} \; ; \quad v = \frac{h-x}{(4\cdot D\,t)^{1/2}}$$

In der nachfolgenden Tabelle (5.1) sind als Beispiel einige Werte für V in Abhängigkeit von der Schichtnummer n, dem Verhältnis von Δx zur mittleren Eindringtiefe $(2 \cdot D \cdot t)^{1/2}$ und dem Quotienten $h/\Delta x$ aufgeführt. Dabei sind die Werte für V jeweils bis zu dem n berechnet, das dem Dreifachen der mittleren Eindringtiefe entspricht. An dieser Stelle ist der entsprechende Konzentrationswert auf ungefähr ein hundertstel des Anfangswertes an der Stelle x = 0 gesunken. Alle Werte für V, die größer oder gleich 0.9995 und kleiner als 1.0005 sind, wurden gleich 1 gesetzt.

Tabelle 5.1: Korrekturfaktor V

$\Delta x/\sqrt{2Dt}$	0.1			0.02			0.006		
	$h/\Delta x$			$h/\Delta x$			$h/\Delta x$		
n	1	2	4	1	2	4	1	2	4
10	1	1.001	1.003	1	1	1.001	1	1	1
20	0.994	0.981	0.931	1	1	1.001	1	1	1
30	0.984	0.948	0.823	1	1	1.001	1	1	1
50	-	-	-	1	1	1	1	1	1
100	-	-	-	1	0.999	0.997	1	1	1
150	-	-	-	0.999	0.997	0.991	1	1	1
300	-	-	-	-	-	-	1	1	1
500	-	-	-	-	-	-	0.996	1	0.998

5.2 Das radioaktive Material

5.2.1 Eigenschaften

Als langlebigstes Isotop kommt als Tracer für Kupferdiffusionsexperimente nur das Isotop ^{64}Cu in Frage. Mit einer Halbwertszeit von 12.7 Stunden ist es für Diffusionsexperimente mit einer Dauer von bis zu einigen Tagen geeignet.
Die Erzeugung erfolgt durch Neutronenaktivierung. Dabei wird durch Bestrahlung des stabilen Isotops ^{63}Cu mit Neutronen das radioaktive Isotop ^{64}Cu erhalten. Für die Bestrahlung werden sogenannte 'thermische' Neutronen mit einer mittleren Energie von 0.025 eV verwendet. In Forschungsreaktoren betragen die Flüsse dieser Neutronen ca. 10^{13} -10^{14} Neutronen pro cm² und s.
Bei der Kernreaktion nimmt der Kern des bestrahlten Nuklids unter Aussendung eines γ-Quants ein Neutron auf. Es entsteht dabei das Isotop mit der um eins höheren Massenzahl.
Diese Reaktion wird folgendermaßen formuliert:

$$^{63}Cu\ (n,\gamma) \rightarrow {}^{64}Cu^{*} \qquad (5.20)$$

Das bei der Kernreaktion entstandene Nuklid befindet sich in einem angeregten Zustand (*) .
Die nach der Bestrahlung eines Isotops (i) erhaltene Aktivität läßt sich durch die 'Aktivierungsgleichung' berechnen:

$$A_i = N_L \, \phi \, \sigma_i \, \frac{m_i}{M_i} \, (\, 1 - \exp(\, -\ln 2 \, \frac{t}{t_{1/2}} \,)) \qquad (5.21)$$

wobei:

A_i = Aktivität (Zerfälle s^{-1})

N_L = Loschmidt-Zahl (mol^{-1})

ϕ = Neutronenfluß (Neutronen cm^{-2} s^{-1})

σ_i = Aktivierungsquerschnitt für i (cm^2)

m = Masse des bestrahlten Isotops (g)

M_i = Atommasse von i (g mol^{-1})

t = Bestrahlungszeit (s)

$t_{1/2}$ = Halbwertszeit von i (s)

Die Aktivität in Curie ergibt sich nach Division von A_i durch $3.7 \cdot 10^{10}$. Das Produkt der in Gleichung (5.21) vor der Klammer stehenden Größen wird als Sättigungsaktivität A_S bezeichnet. Der A_S-Wert gibt für den jeweiligen Neutronenfluß die höchste durch die Bestrahlung erreichbare Aktivität an. Bezieht man die Sättigungsaktivität auf ein Gramm des betreffenden Nuklids, so erhält man die spezifische Sättigungsaktivität A_S^*. Die A_S^*-Werte der Nuklide sind ein Maß für die Aktivierbarkeit.

Der Zerfall des ^{64}Cu findet durch drei verschiedene Kernreaktionen statt. Zu 40% durch eine 'β^--Reaktion', zu 19% durch eine 'β^+-Reaktion' und zu 41% durch 'Elektronen-Einfang'. Das Zerfallschema ist in der Abbildung (5.3) dargestellt.

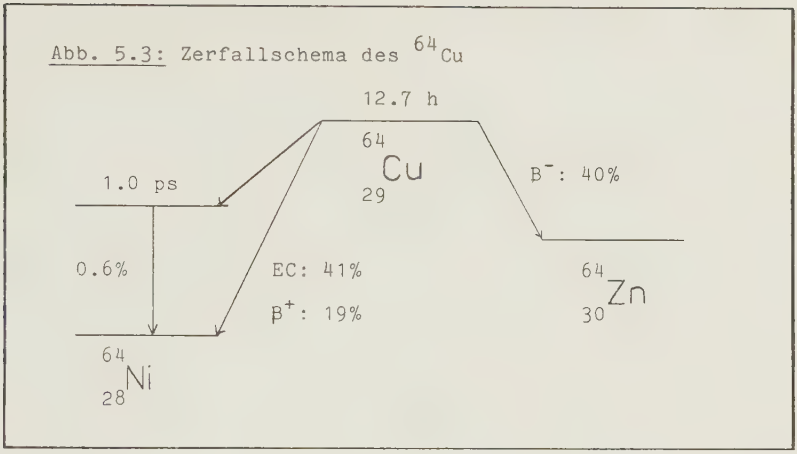


Abb. 5.3: Zerfallschema des ^{64}Cu

Bei der 'β⁻-Reaktion' entsteht aus einem Neutron des radioaktiven Kerns unter Abstrahlung eines Elektrons ein Proton. Die Kernladungszahl wird dadurch um eins erhöht, es entsteht das Nuklid ^{64}Zn. Als 'β⁺-Reaktion' wird die Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter gleichzeitiger Abstrahlung eines Positrons bezeichnet. Das Produkt dieses Zerfalls ist das Nuklid mit der um eins geringeren Kernladungszahl, ^{64}Ni. Die 'Elektroneneinfang-Reaktion' geschieht durch Einfang eines Elektrons der Hülle durch den Kern, wobei dann ein Proton zusammen mit diesem Elektron ein Neutron bilden. Dieses entspricht ebenfalls einem Zerfall zu ^{64}Ni. Die Kernreaktionen zu ^{64}Ni verlaufen zu einem Anteil von 0.6% über einen kurzlebigen angeregten Zustand dieses Nuklids.

Die Bestimmung der Aktivität einer ^{64}Cu enthaltenden Probe kann nun sowohl durch Messung der β-Strahlung als auch der

γ-Strahlung erfolgen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß es sich bei dem β-Spektrum um ein kontinuierliches Spektrum mit einer Maximalenergie handelt, während das γ-Spektrum ein diskretes Linienspektrum ist. Kommt es bei der Auswertung einer Strahlungsmessung nur auf das augenblickliche Aktivitätsverhältnis verschiedener Meßproben an, so bietet die Messung der γ-Strahlung häufig den Vorteil, aus dem gesamten γ-Spektrum selektiv charakteristische Linien herausgreifen und vermessen zu können. Dadurch ist es möglich, die Störstrahlung eventuell zusätzlich vorhandener radioaktiver Nuklide auszublenden.
Das γ-Spektrum des ^{64}Cu enthält eine dominierende und sehr charakteristische Linie bei einer Energie von 511 keV. Diese sogenannte '511-Linie' kommt durch die Zerstrahlung der beim β^+-Zerfall des ^{64}Cu entstehenden Positronen mit ihren Antiteilchen, den Elektronen, zustande.
Bei diesem Zusammentreffen eines Positrons mit einem Elektron entstehen zwei γ-Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV, was gleich dem Energieäquivalent der Ruhemasse eines Elektrons ist. Die Intensität dieser Linie integriert über den Bereich von 450 bis 570 keV beträgt ungefähr 20% der meßbaren Gesamtintensität des γ-Spektrums von 90 keV bis 2 MeV.

5.2.2 Herstellung und Analyse

Das benötigte ^{64}Cu wurde durch Bestrahlung von hochreinem Kupfermetall (Demetron, 99.999%) mit der natürlichen Isotopenzusammensetzung von 69.1% ^{63}Cu und 30.9% ^{65}Cu gewonnen. Dazu wurden Stücke von 10 mg Kupfer in Draht- oder Plättchenform im Hochvakuum ($p<10^{-5}$ Torr) bei 950°C reduziert und jeweils in sorgfältig gereinigte und ausgeheizte Quarzampullen gegeben, die dann evakuiert und abgeschmolzen wurden. Je drei dieser Proben wurden für einen Experimentzyklus bestrahlt.
Die Bestrahlungen wurden im Reaktor FRJ 1 'MERLIN' der Kernforschungsanlage Jülich bei einem Neutronenfluß von 10^{14} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ durchgeführt.
Bei einer solchen Bestrahlung entstehen an radioaktiven Nukliden mit einer zu berücksichtigenden Lebensdauer außer ^{64}Cu noch ^{66}Cu, ^{31}Si und ^{60}Co.

$$^{65}Cu\ (n,\gamma) \rightarrow {}^{66}Cu^*; \quad (t_{1/2} = 5.1\ min) \tag{5.22}$$

$$^{30}Si\ (n,\gamma) \rightarrow {}^{31}Si^*; \quad (t_{1/2} = 2.6\ h) \tag{5.23}$$

$$^{63}Cu\ (n,\alpha) \rightarrow {}^{60}Co^*; \quad (t_{1/2} = 5.2\ a) \tag{5.24}$$

Das Isotop ^{31}Si entsteht durch eine (n,γ)-Reaktion aus ^{30}Si, das zu 3.1% im natürlich vorkommenden Silizium enthalten ist. ^{60}Co entsteht als Nebenprodukt durch eine (n,α)-Reaktion aus ^{63}Cu. Bei dieser Reaktion wird von dem bestrahlten Kern ein

Neutron aufgenommen und ein α-Teilchen abgespalten. Das Verhältnis der Aktivität durch ^{60}Co zur Aktivität durch ^{64}Cu ist von der Bestrahlungszeit abhängig und wird größer, wenn die Bestrahlungszeit zunimmt. Beträgt diese zum Beispiel 1 Stunde, so ergibt sich für das genannte Verhältnis der Aktivitäten ein Wert von $2 \cdot 10^{-7}$.

Um festzustellen, in welchem Maße bei der Aktivierung der Cu-Proben noch andere eventuell störende radioaktive Nuklide (aus Verunreinigungen des verwendeten Kupfers) entstehen, wurden die γ-Spektren von unterschiedlich lang bestrahlten Proben nach jeweils verschiedenen Abklingzeiten aufgezeichnet. Als Detektor diente dabei ein Tl-dotierter NaJ-Kristall. Für die Aufnahme der Spektren wurde ein Vielkanalanalysator (Canberra, 8100 MCA) verwendet; die Aufzeichnung erfolgte mit einem x-y-Schreiber. Die genaue Bestimmung der Energien der einzelnen Linien wurde durch Aufnahme der hochaufgelösten Spektren durchgeführt. Dazu wurde ein Li-dotierter Germanium-Detektor in Verbindung mit dem 'Scorpio-System' der Firma Canberra benutzt.

Es soll an zwei Beispielen die zeitliche Änderung der γ-Spektren erläutert werden. Die hierfür wichtigsten Daten der auftretenden Nuklide sind zunächst in der folgenden Tabelle (5.2) zusammengefaßt. Alle Angaben sind der 'Tabelle zur Neutronenaktivierung' (Baumgärtner, 1961) und der 'Table of Isotops' (Lederer, 1978) entnommen. Die bei der Bestrahlung der Kupferproben aktivierten Verunreinigungen sind laut Herstellerangaben in folgenden Konzentrationen im Kupfermetall enthalten (für ^{197}Au liegt keine Angabe vor):

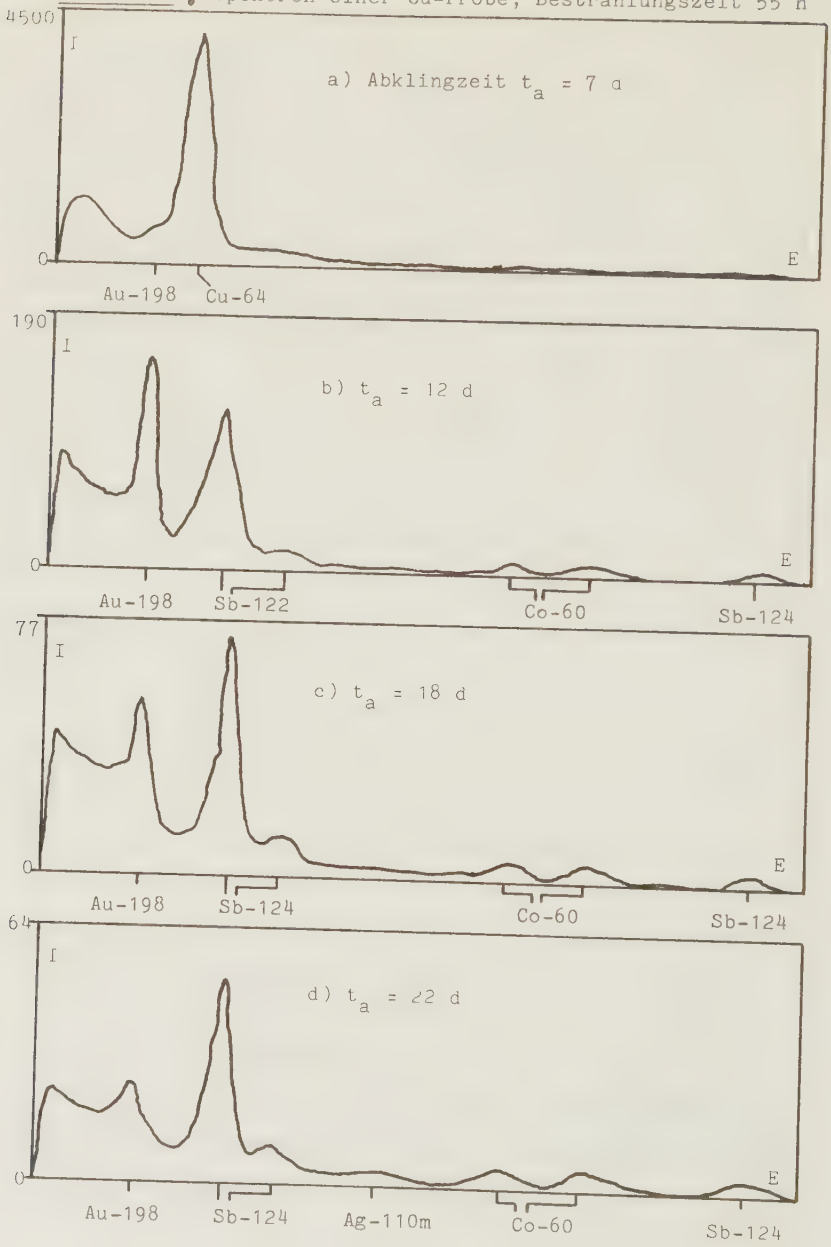
^{121}Sb u. ^{123}Sb: $x < 2.5\ 10^{-7}$ (jeweils); ^{109}Au: $x < 10^{-6}$

Tabelle 5.2: Daten zu den γ-Spektren

Nuklid	Entstehung	$t_{1/2}$ / d	A_S^* / C·g^{-1}	γ-Energien/keV gemessen	Lit.-Werte
^{198}Au	$^{197}Au(n,\gamma)$	2.7	794	411.7	412
^{122}Sb	$^{121}Sb(n,\gamma)$	2.8	52	564 / 692	564 / 686
^{124}Sb	$^{123}Sb(n,\gamma)$	60	14.4	603/650/1689	603/644/1692
^{110m}Ag	$^{109}Ag(n,\gamma)$	253	23.5	657.5	658
^{60}Co	$^{63}Cu(n,\alpha)$	1900	0.0013	1172 / 1331	1173 / 1332
^{64}Cu	$^{63}Cu(n,\gamma)$	0.53	76	511	511

In der Abbildung (5.4) sind γ-Spektren einer Probe von 20 mg Cu dargestellt, die 55 h bestrahlt wurde ($\Phi = 10^{14}$ n cm^{-2} s^{-1}). Nach dieser Bestrahlungszeit hat das ^{64}Cu 95% der Sättigungsaktivität erreicht, während das ^{66}Cu aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit diesen Wert schon nach weniger als einer Stunde erreicht hat. Die vier Spektren wurden nach einer Abklingzeit t_a von 7, 12, 18 und 22 Tagen aufgenommen. An der Abszisse sind die den Peaks zugeordneten Nuklide angegeben, die dazugehörigen Energien können der Tabelle (5.2) entnommen werden. Die relativen Intensitäten sind jeweils als maximaler Ordinatenwert angegeben und beziehen sich auf das letzte Spektrum der Abbildung (5.5), dem die relative Intensität 1 zugeordnet ist.

Abb. 5.4: γ-Spektren einer Cu-Probe; Bestrahlungszeit 55 h

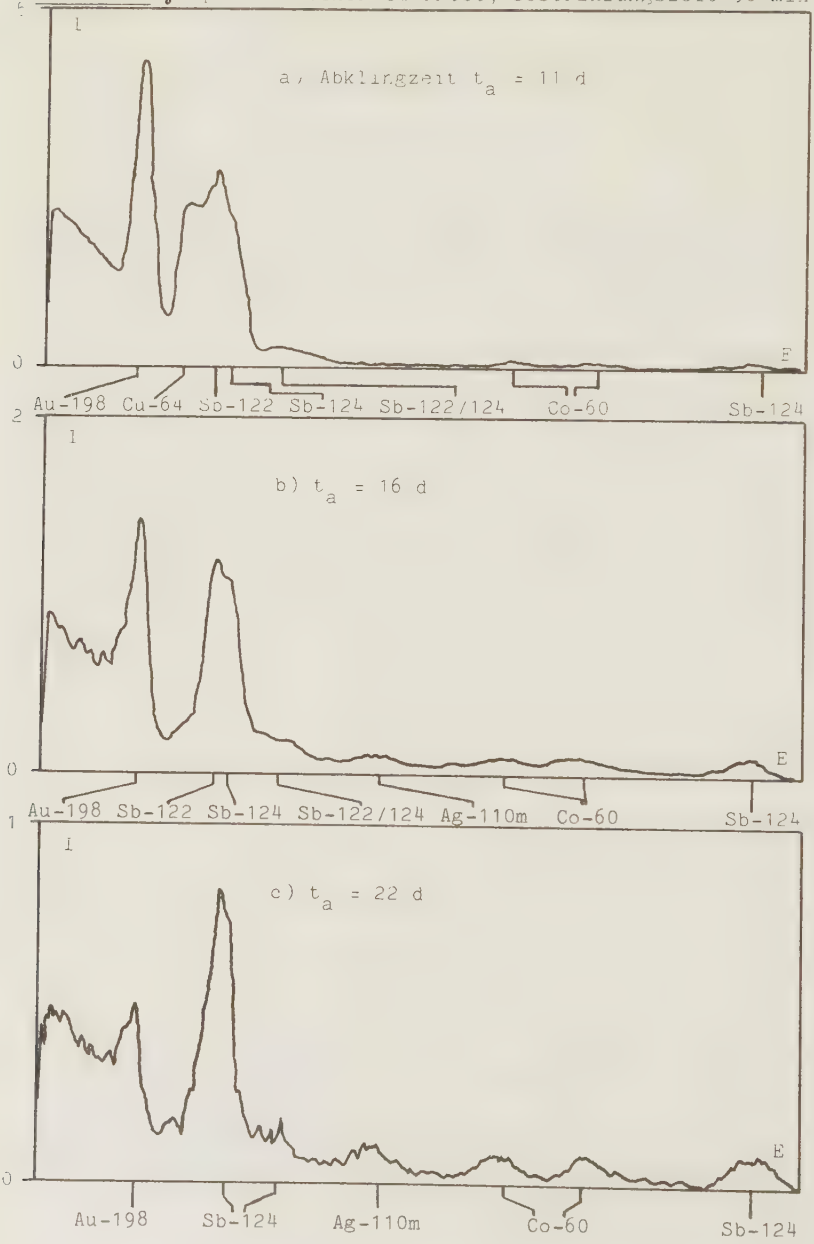


Das erste Spektrum (a) zeigt, daß nach einer Abklingzeit von 7 Tagen die '511 keV-Linie' des ^{64}Cu noch dominiert. Die 412 keV-Linie des ^{198}Au ist allerdings schon sehr deutlich als Schulter an der linken Seite des Cu-Peaks zu erkennen und macht ungefähr 5% der Gesamtintensität des Spektrums aus. Der äußerst links liegende breite Peak, die sogenannte 'Compton-Kante', entsteht durch Compton-Streuung der primären γ-Quanten an Elektronen. Nach t_a = 12 Tagen (b) ist die relative Strahlungsintensität der Störnuklide wesentlich größer geworden als die der 511 keV-Linie. Neben den jetzt den größten Teil der Intensität ausmachenden Nukliden ^{198}Au und ^{122}Sb sind die beiden charakteristischen Peaks des langlebigen ^{60}Co zu sehen. Das Antimon-Isotop ^{124}Sb kann durch die Linie bei 1.692 MeV identifiziert werden, während die Linien bei 603 und 644 keV noch von den 564- und 686-keV-Peaks des kurzlebigeren Isotops ^{122}Sb verdeckt sind. Die Linien des ^{124}Sb treten nach weiteren 6 Tagen (c) sehr deutlich hervor und verdecken nun ihrerseits die des ^{122}Sb, während die Intensität des ^{198}Au entsprechend der Halbwertszeit abgenommen hat.

Im nach 22 Tagen aufgenommenen Spektrum (d) sind die Peaks des ^{60}Co nun gegenüber denen der kurzlebigeren Nuklide deutlicher hervorgetreten. Schwach zu erkennen ist jetzt auch ein Peak, verursacht durch das relativ langlebige ^{110m}Ag.

Die Abbildung (5.5) zeigt drei γ-Spektren der gleichen Menge Kupfer. Die Bestrahlungszeit betrug allerdings für diese Probe nur 50 Minuten bei ebenfalls 10^{14} $n \cdot cm^{-2}$ s^{-1}. Es ergibt sich als wesentlicher Unterschied zum ersten Beispiel, daß erst nach

Abb. 5.5: γ-Spektren einer Cu-Probe; Bestrahlungszeit 50 min.



11 Tagen Abklingzeit (a) die Aktivität der Störnuklide die Aktivität des ^{64}Cu überschritten hat, wobei ihre Gesamtaktivität durch die kurze Bestrahlungszeit nur noch ungefähr 1/50 der im ersten Beispiel erreichten Aktivität beträgt. Die weiteren Änderungen des Spektrums (b, c) entsprechen denen im ersten Beispiel.

5.2.3 Zeitplanung und Strahlenbelastung

Bei Arbeiten mit radioaktiven Stoffen kurzer Halbwertszeit ist eine sorgfältige zeitliche Planung des gesamten Experiments von der Beschaffung des Nuklids bis zur letzten durchzuführenden Messung erforderlich. Die für die eigentlichen Messungen zur Verfügung stehende Zeit ist durch die Halbwertszeit des Radionuklids und das Verhältnis der Anfangsaktivität A_a zur Endaktivität A_e gegeben. Dabei ist A_a die zu Beginn der Versuchsdurchführung bestehende Aktivität und A_e die Mindestaktivität, bei welcher mit den bereitstehenden Mitteln noch mit der gewünschten Genauigkeit gemessen werden kann.
Während der Wert für A_e durch die Meßbedingungen in relativ engen Grenzen festgelegt ist, muß A_a so gewählt werden, daß für die Gesamtdauer des Experiments eine möglichst geringe Strahlenbelastung entsteht.
Im vorliegenden Fall erfolgte die Bereitstellung des radioaktiven Materials ausschließlich durch Kurzzeitbestrahlungen

(Bestrahlungsdauer 110 min bei 10^{14} $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$), um die im vorhergehenden Abschnitt aufgezeigte Aktivierung der Kupferverunreinigungen möglichst gering zu halten. Die Bestrahlung erfolgte am ersten oder zweiten Tag einer Arbeitswoche, wonach dann am darauffolgenden Tag mit dem ersten Experiment begonnen wurde. Die spezifische Anfangsaktivität betrug dann ungefähr 1 mCi/mg. Bedingt durch die kurze Halbwertszeit des ^{64}Cu konnte, ausgehend von diesem Wert, drei Tage gemessen werden. Die bei der Arbeit mit den genannten Aktivitäten auftretende Strahlenbelastung konnte, bedingt durch die bei den Experimenten wechselnde Umgangszeit, nicht sehr genau abgeschätzt werden. Daher wurde die sich während der Durchführung eines Experiments ergebende Strahlenbelastung durch ein am Körper getragenes, digital anzeigendes Dosisleistungsmeßgerät (Wallac, Rad-21) bestimmt. Dieses Dosimeter bot gegenüber der ebenfalls verwendeten, vorgeschriebenen Filmplakette den Vorteil, die erhaltene Strahlendosis bei jedem einzelnen Teil des Experiments sofort in den gebräuchlichen Einheiten anzuzeigen.
Die so bestimmte Dosisleistung einer Arbeitswoche, gemessen vom selbst durchgeführten Transport der bestrahlten Proben von der KFA-Jülich zum Isotopenlabor der RUB bis zum Abschluß des letzten Tracerexperiments, betrug im Durchschnitt jeweils 11 mrem. Die vom Gesetzgeber festgesetzte Höchstgrenze für die Strahlenbelastung beträgt 5 rem/a für strahlenexponierte Personen der Kategorie A (Strahlenschutzverordnung, 1976), was einer Tageshöchstdosis von 20 mrem entspricht.

5.3 Experimentelles

5.3.1 Aufdampfen der radioaktiven Substanz

5.3.1.1 Beschreibung der Aufdampfapparatur

Zur Aufbringung des Tracers auf die präparierten Kristalle wurde eine Weiterentwicklung der bei Süptitz (1964a) beschriebenen Aufdampfvorrichtung verwendet (Abb. 5.6).
Die zweiteilige Apparatur besteht aus einem Quarz-Unterteil, das die Heizung enthält, und einem Duranglas-Oberteil, das die Probenhalterung enthält. Die 'Heizung' ist ein 60 mm langes Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 17 mm, einer Wandstärke von 2,5 mm und einem ebenso starken Boden ungefähr in Höhe der Mitte des Rohres. Der Heizdraht (Cronix, ϕ 1 mm) ist in eine über die gesamte Rohrlänge ca. 1 mm tief eingefräste gewindeförmige Vertiefung gewickelt. Zur Isolierung dieses Ofens dient ein mehrlagig aufgewickelter Streifen 'Fibrax' (Isoliermaterial aus Keramikfaser), der durch ein übergestülptes Glasrohr fixiert wird. Ein oben an die Heizung angesetztes Quarzrohr endet in einem Schliffkern. Die dazu gehörende Schliffhülse befindet sich am unteren Ende eines Glasrohres, das die Außenhülle des zweiten Teiles der Aufdampfapparatur bildet. Oben ist an das verjüngte Ende dieses Rohres ein Glasgewinde angesetzt. Nach Innen führt von dieser Stelle aus ein in eine Schliffhülse mündendes, doppelwandiges Glasrohr. Die Hülse dient zur Aufnahme der Probenhalterung. Die doppelwandige

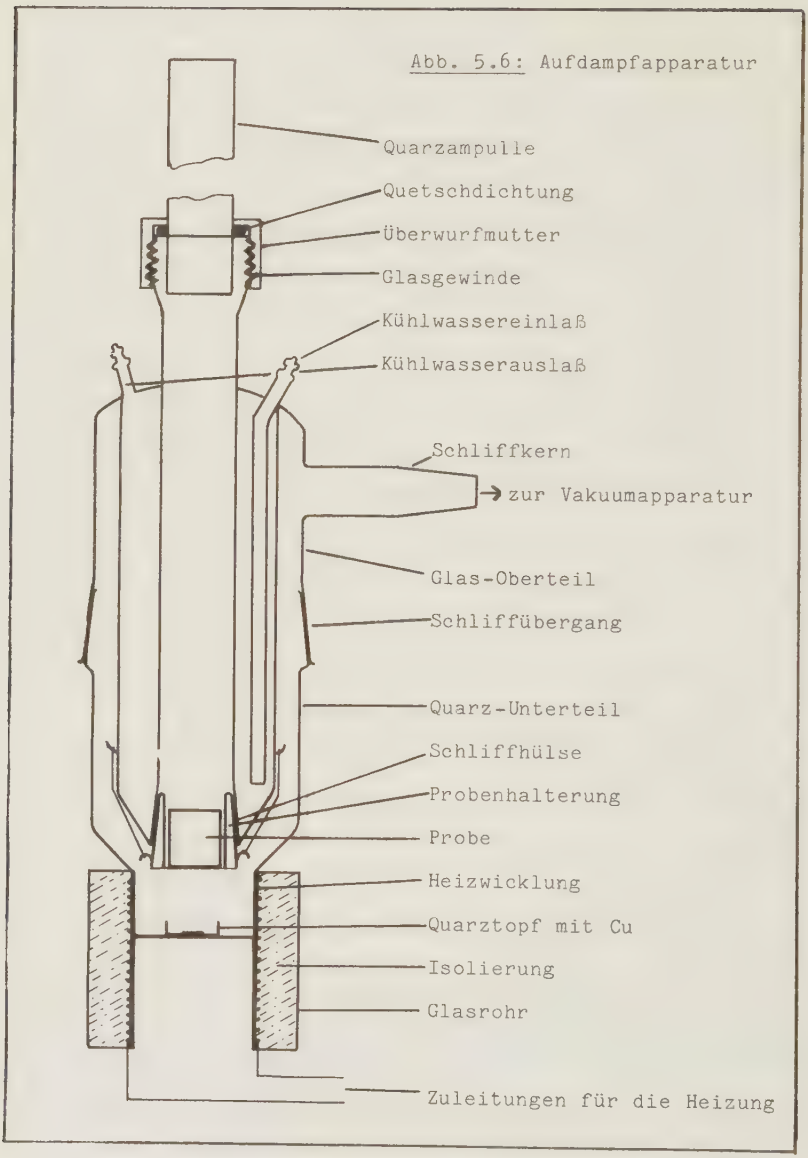


Abb. 5.6: Aufdampfapparatur

Ausführung ermöglicht einen Kühlwasserdurchfluß. Die Verbindung zur Vakuumapparatur wird vom oberen Teil der Aufdampfvorrichtung aus durch einen seitlichen Ansatz mit Schliffkern hergestellt.

Die Probenhalterungen bestehen aus außen in Schliffkernform ausgeführten Hohlzylindern aus Silber (für AgBr) oder Edelstahl (für LiBr und CuBr). Der Innendurchmesser beträgt 10 mm über die gesamte Länge, bis auf einen Vorsprung am unteren Rand. Auf diesem Ring, der ca. 1/10 mm nach innen ragt, liegt die jeweilige Probe auf. Die Halterung wird, nachdem sie mit einer Probe bestückt ist, in die dafür vorgesehene Schliffhülse des Oberteils der Aufdampfapparatur gesetzt. Bedingt durch die Rauhigkeit des Glasschliffes bleibt sie dort haften. Zur zusätzlichen Fixierung wird ein dünner Cronix-Draht an zwei Stellen um jeweils zwei Häkchen geschlungen, die sich an der Halterung und oberhalb des Glasschliffes befinden. Die Apparatur wird oben durch eine einseitig offene Quarzampulle abgeschlossen. Diese wird mit dem offenen Ende durch die Öffnung des Glasgewindes geschoben und dort, abgedichtet durch eine Quetschdichtung, mit einer Kunststoff-Überwurfmutter festgeschraubt.

Die fertig montierte Aufdampfapparatur läßt sich mit einer Öldiffusionspumpe bis auf einen Druck von weniger als 10^{-5} mbar evakuieren.

5.3.1.2 Eichung der Aufdampfapparatur

Die Aufdampfvorrichtung sollte ermöglichen, in relativ kurzer Zeit dünne Schichten von CuBr oder Kupfermetall auf die Stirnfläche eines Kristalls aufzubringen. Dazu mußte der Ofen der Apparatur schnell Temperaturen von bis zu 1100°C erreichen. Die dabei auftretende Temperaturänderung an der dem Ofen zugewandten Seite des Kristalls mußte bestimmt werden, um den Aufdampfvorgang dem jeweiligen Probenmaterial anzupassen (siehe Kapitel 5.3.2).

Es wurden deshalb Temperaturmessungen an zwei Stellen durchgeführt, im Inneren des Ofens und in speziell präparierten Kristallen. Zur Bestimmung der Ofentemperatur wurde ein von unten bis zum Boden in die Heizung eingeführtes Thermoelement verwendet. Dieses besteht aus einem doppelt durchbohrten Degussitrohr (ϕ 3 mm), durch dessen Bohrungen 0.5 mm starker Nickelchrom-Nickel Thermodraht geführt ist. Am oberen Ende sind die beiden Drahtenden miteinander verschweißt.

Die Überprüfung der Genauigkeit dieses Elementes bei hohen Temperaturen wurde durch eine Bestimmung des Kupferschmelzpunktes vorgenommen. Dazu befand es sich, geschützt durch eine enganliegende, dünnwandige Quarzampulle, in einer unter Argon stehenden Kupferschmelze. Die Auswertung der Abkühlungskurve ergab einen Schmelzpunkt von 1085°C (Literaturwert: 1083°C; D'Ans u. Lax, 1967). Zur Messung des Temperaturverlaufs in den zu bedampfenden Proben wurden Kristalle aus Aluminium und Lithiumfluorid verwendet. Diese entsprachen in ihren Formen

und Abmessungen den später verwendeten Meßkristallen, enthielten aber eine zentrische Bohrung von 1 mm Durchmesser, die von einer Stirnfläche aus bis auf ca. 1 mm an die gegenüberliegende Stirnfläche heranreichte. In diese Bohrung wurde ein dem oben beschriebenen Thermoelement ähnliches, aber entsprechend kleineres Thermoelement gesteckt. Die Thermodrähte wurden am Ende der aufgeschraubten Quarzampulle durch Bohrungen, die mit Uhu-Plus abgedichtet wurden, nach außen geführt.
Bei allen Eichmessungen war die Aufdampfapparatur an eine Vakuumpumpe angeschlossen und auf ungefähr 10^{-5} mbar evakuiert. Neben der Schliffhülse zur Aufnahme der Probenhalterung im Inneren der Apparatur wurde auch die Schliffverbindung der beiden Apparaturteile von außen durch eine Kühlschlange aus Silikonschlauch wassergekühlt.
Zunächst wurde ein Heizstrom-Zeitverlauf ermittelt, bei dem ein erwünschter Temperatur-Zeitverlauf für die Heizung erreicht wurde, ohne daß eine Überlastung des Materials zu befürchten war. Mit diesen Parametern wurden dann mehrere Eichmessungen zur Aufnahme des Temperaturverlaufs an der Probenoberfläche durchgeführt. Die Aufdampfapparatur enthielt dabei im Ofeninneren in einem kleinen Quarztöpfchen Kupferstücke von der Größe, wie sie auch später im eigentlichen Experiment verwendet wurden (Kap. 5.3.2).
In der Abbildung (5.7) ist ein typischer Temperatur-Zeitverlauf für eine solche Messung abgebildet.
Zur Ermittlung der auf die Kristalloberfläche aufgebrachten Substanzmenge wurden verschieden lange Aufdampfexperimente

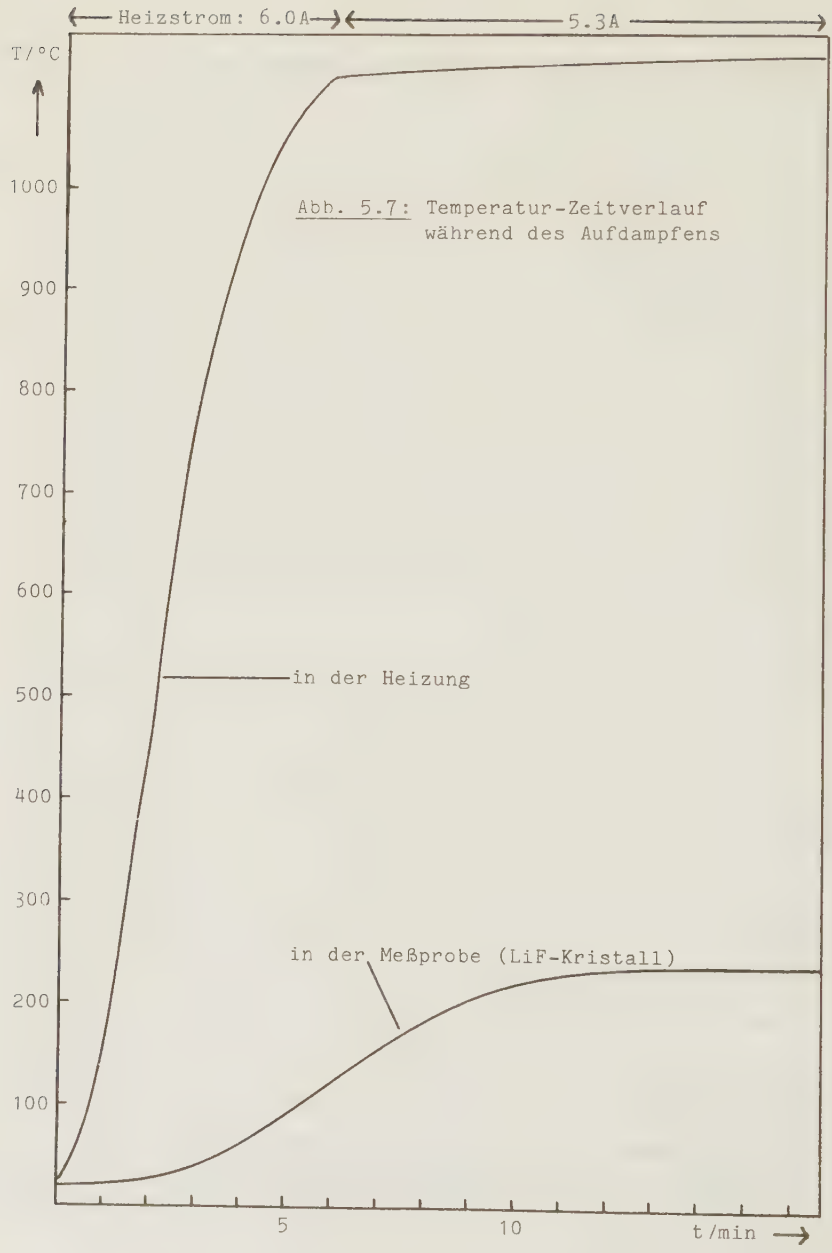


Abb. 5.7: Temperatur-Zeitverlauf während des Aufdampfens

mit unterschiedlichen Mengen und Formen von Kupfermetall durchgeführt. Als zu bedampfende Probe diente jeweils ein Aluminiumzylinder von 9.95 mm Durchmesser. Nach dem Bedampfen wurde dieser Zylinder der Apparatur entnommen und die gut sichtbare Kupferschicht in 1 ml 65 prozentiger Salpetersäure ('BAKER ANALYZED' reagent) gelöst, anschließend wurde mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Von den so erhaltenen Kupferlösungen wurden an einem Atomabsorptionsspektrometer (Perkin-Elmer, A 403) die Extinktionswerte gemessen. Der Gehalt an Kupfer wurde durch die Bestimmung einer Eichkurve mit entsprechend hergestellten Lösungen bekannter Kupferkonzentration ermittelt. Die nachfolgende Tabelle (5.3) enthält die Ergebnisse der Aufdampfversuche zur Bestimmung der Cu-Schichtdicke, in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit und der eingesetzten Menge Kupfer.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Aufdampfversuche

Zeit/min	Cu-Masse/mg	aufged. Cu-Masse/µg	Schichtdicke/Å
10	10/Drahtst.	7,7	110
13	10/ ''	11,8	170
16	10/ ''	16,1	230
16	20/ ''	23,5	335
16	20/ Kugel	17,5	250

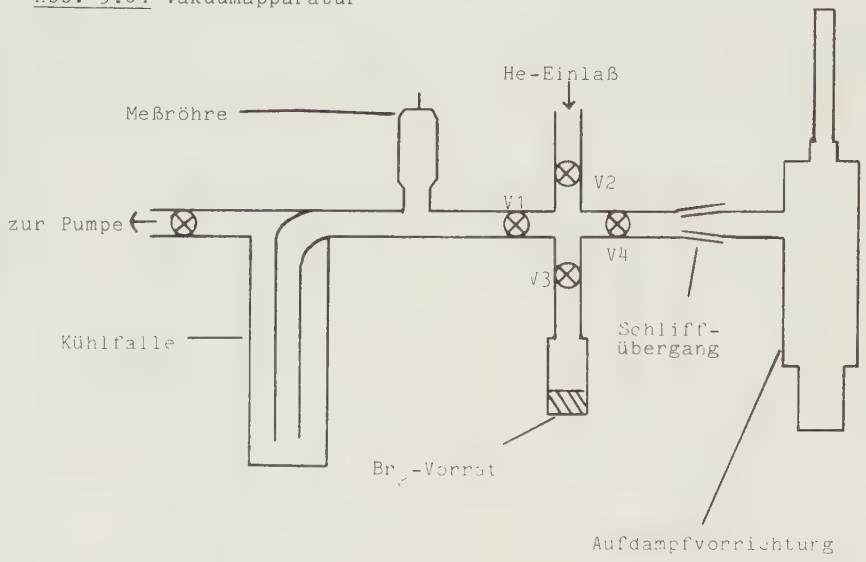
5.3.2 Durchführung der Messungen

Bei den Messungen an AgBr und LiBr wurde metallisches Kupfer auf die Stirnfläche der Kristalle aufgedampft. Diese dünne Schicht des Tracers wurde dann vor Beginn der Diffusionstemperung zu CuBr bromiert (s. Kap. 6.1.1 u. 6.3.1.2). Im Gegensatz dazu wurde auf die CuBr-Proben direkt ^{64}Cu enthaltendes CuBr aufgedampft (s. Kap. 5.3.2.2). Im Einzelnen wurde dabei folgendermaßen verfahren:

5.3.2.1 Durchführung an AgBr und LiBr

Das Aufbringen der Schicht radioaktiven Kupfers erfolgte wie im Abschnitt 5.3.1.2 beschrieben. Es wurden dabei, wie schon erwähnt, Kupferstücke von 10 mg in Draht- oder Plättchenform verwendet. Die Aufdampfzeiten lagen zwischen 4.5 und 16 Minuten. Die Vakuumapparatur, an welche die Aufdampfvorrichtung angeschlossen wurde, ist in Abbildung (5.8) dargestellt. Nachdem der Ofen der Apparatur auf ungefähr 50°C abgekühlt war, wurde diese vorsichtig um die Achse des Verbindungsschliffes zur Vakuumapparatur um 180° gedreht. Dabei rutschte der Kristall in die angeschraubte Quarzampulle. Das Ventil V1 wurde abgesperrt und die gesamte Apparatur über V2 mit 270 Torr He (Messer-Griesheim, 99.99%) gefüllt. Ein vorgeheizter, elektronisch geregelter Ofen wurde über die Ampulle geschoben.

Abb. 5.8: Vakuumapparatur



Jeweils ein Thermoelement zur Anzeige der Temperatur und zur Steuerung der Ofenregelung befand sich im Ofen direkt am unteren Ende der Ampulle. Die Thermospannung wurde mit einem Schreiber registriert und über ein Digitalmillivoltmeter angezeigt. Je nach Höhe der eingestellten Temperatur war die Temperaturanzeige nach 4-6 Minuten auf den ursprünglichen Wert +2°C zurückgekehrt. Das He wurde nun abgepumpt und die Cu-Schicht durch Öffnen des Ventils (V3) zum Br_2-Vorrat (V1 und V2 geschlossen) zu CuBr bromiert. Dabei wurde das Br_2-Vorratsgefäß schon vor Beginn des Aufheizens der Probe mit einem Kältebad soweit abgekühlt, daß der Bromdampfdruck 10-15 mal kleiner war als der Brompartialdruck für das Gleichgewicht

$$CuBr_2 \leftrightharpoons CuBr + 1/2\ Br_2 \quad \text{(s. Abb. 2.1)}$$

bei der entsprechenden Probentemperatur. Dabei wurde die Tatsache, daß sich die außen an der Ampulle gemessene Temperatur von der tatsächlichen Probentemperatur unterschied (s. Kap. 5.4.2), bei der Einstellung des Bromdruckes berücksichtigt.
Das Bromieren der Kupferschicht dauerte nur einen Sekundenbruchteil. Bei Versuchsmessungen hatte sich gezeigt, daß sofort nach dem Öffnen des Ventils der Bromampulle die deutlich sichtbare, rosafarbene Kupferschicht 'verschwand'. Nachdem V3 wieder geschlossen war, wurde das überschüssige Brom in die Kühlfalle gezogen und die Apparatur wieder mit 270 Torr He gefüllt. Der gesamte Vorgang vom Abpumpen bis zum Wiedereinfüllen des Heliums dauerte ungefähr eine Minute.

Unter der Voraussetzung, daß der Tracer als Kupfermetall nicht diffundiert, ist der Zeitpunkt des Bromierens der Startpunkt der Diffusionstemperung. Die notwendigen Korrekturen zur Berücksichtigung der tatsächlich vorliegenden Verhältnisse werden später erläutert (s. Kapitel 5.4.2).

Nach Ablauf der Diffusionszeit wurde der Ofen entfernt und zur schnellen Abkühlung der Probe ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff für kurze Zeit unter die Ampulle gesetzt. Die Aufdampfapparatur wurde dann, nachdem sie bis auf 1 bar mit He gefüllt worden war, über eine evakuierbare Schleuse in den Handschuhkasten gebracht. Dort wurde der Kristall zur weiteren Bearbeitung vorsichtig entnommen.

Vor dem Schneiden mit dem Mikrotom wurde der Durchmesser eines jeden Kristalls durch Abdrehen von der bedampften Stirnfläche aus, in Abhängigkeit von der abgeschätzten Eindringtiefe, auf 2-8 mm Länge um 1.5-3 mm verringert. Dadurch sollte der Beitrag der Oberflächendiffusion, der bei kleinen Diffusionskoeffizienten eine große Rolle spielt, ausgeschaltet werden. Die Proben wurden dann entsprechend der markierten Orientierung (s. Kap. 2.3.6) in die Probenhalterung des Mikrotoms eingespannt.

In den meisten Fällen war der erste Schnitt parallel zur Stirnfläche, so daß ein Schneiden senkrecht zur Diffusionsrichtung gewährleistet war. Die eingestellte Schnittstärke betrug bei den AgBr-Proben 10 oder 30 µm und bei den LiBr-Proben 6 µm. Zur genauen Bestimmung der Werte wurden nach jeder erfolgten Einstellung von einem Aluminiumzylinder mit genau 10 mm Durchmesser 100 Scheiben abgeschnitten und gewogen. Mit diesen be-

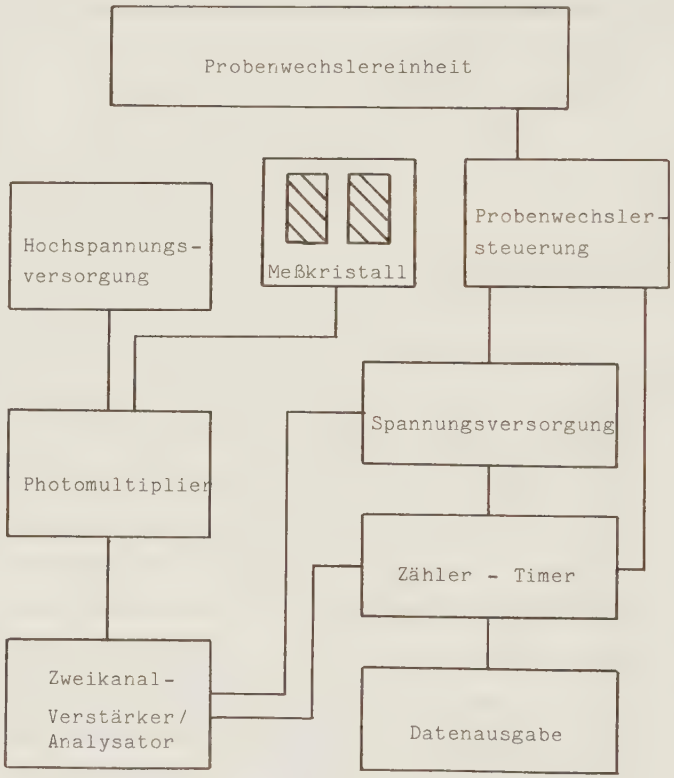
kannten Werten ließ sich dann die eingestellte Schnittstärke mit hoher Genauigkeit (besser als 0.5%) berechnen.
Die einzelnen abgetrennten Schichten waren beim AgBr dünne Scheiben, die sich aufrollten, aber ganz blieben. Bei den LiBr-Proben erhielt man bei einem Schnitt keine kompakte Scheibe, sondern es wurde jeweils eine entsprechend starke Schicht des Materials vom Mikrotommesser als Pulver abgeschabt. Bei Schnittstärken, die größer waren als 6 µm, war dies nicht mehr gewährleistet; das Material neigte dazu zu brechen, so daß größere Kristallstücke abgespalten wurden.
Um einen 'LiBr-Schnitt' quantitativ zu erfassen, wurden jeweils nach dem ersten Schnitt rund ausgestanzte Stücke (ϕ 10 mm) einer sehr gut haftenden Klebefolie auf die Stirnfläche der Probe geklebt. Beim Schneiden erhielt man auf diese Weise eine 'Quasischeibe' des Probenmaterials. Eventuell am Messer haften bleibende Spuren von LiBr wurden durch Abtupfen mit weiteren Klebefilmstücken eingesammelt.
Die Gesamtstärke des abgeschnittenen Materials lag in einem Bereich zwischen 0.2 und 8 mm, wobei bis zu 500 Schnitte an einem Kristall durchgeführt wurden. Je nach Eindringtiefe des Tracers und der eingestellten Schnittstärke wurde bei den verschiedenen Messungen jeder 3. bis 20. Schnitt als zu messende Probe herausgegriffen. Die einzelnen Proben wurden in Reagenzgläser gegeben und außerhalb des Handschuhkastens in jeweils 5 ml Wasser (für LiBr) oder $Na_2S_2O_3$-Lösung (für AgBr) gelöst. Die Aktivitäten dieser Proben wurden mit einem automatischen Gamma-Szintilationszähler mit NaJ-Meßkristall (Bertold,

BF 5300) bestimmt. In der Abbildung (5.9) ist ein Blockschaltbild dieses Gerätes dargestellt. Die Meßparameter wurden so eingestellt, daß selektiv die Intensität der 511 keV-Linie des Gamma-Spektrums mit einer symmetrischen Fensterbreite von ± 60 keV gemessen wurde. Die Meßzeit für die einzelnen Proben eines Experiments war jeweils gleich und lag zwischen einer und vier Minuten.

5.3.2.2 Durchführung an CuBr

Bei den Experimenten mit CuBr zeigte sich, daß die Aufbringung des Tracers in der Form von Kupfermetall bei den Messungen bei Temperaturen unterhalb 300°C (geringe Eindringtiefe) zu nicht korrigierbaren Verfälschungen der Meßergebnisse führte. Dieses war darauf zurückzuführen, daß, bedingt durch die hohe Temperatur beim Aufdampfen des Metalls, schon während dieses Aufbringens in hohem Maße ein Austausch von Kupferatomen zwischen der aufgebrachten Schicht und der Probe stattfand. Damit konnte sich durch anschließende Diffusion eine Anfangsverteilung ergeben, die bei Versuchen mit kleinen Diffusionsstrecken eine Auswertung unmöglich machte (s. Kapitel 5.1). Daher wurde bei den Messungen an CuBr anstelle von metallischem Kupfer direkt CuBr aufgedampft. Dieses konnte bei wesentlich tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Es wurde dazu folgendermaßen verfahren:

Abb. 5.9: Blockschaltbild des γ-Zählers



Die ursprünglich beim Aufdampfen verwendete Probe von 10 mg radioaktivem Kupfer wurde in einem evakuierten Quarzgefäß auf 220°C erhitzt und dann für wenige Sekunden einem Brompartialdruck von 1 Torr ausgesetzt. Dabei bildete sich an der Oberfläche des Metalls eine sehr dünne, kaum sichtbare Schicht von CuBr. Dieses 'teilbromierte' Kupferstück wurde dann beim Aufdampfen verwendet. Da die Sublimation des CuBr schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen einsetzt, konnte die Aufdampfzeit auf 2 Minuten beschränkt werden. Dabei erreichte die Heizung der Apparatur eine Temperatur von maximal 600°C. Entsprechend durchgeführte Eichmessungen (s.Abschnitt 5.3.1.2) hatten ergeben, daß die Probe sich dabei auf maximal 80°C erwärmt. Bei dem so durchgeführten Experiment wurde die gesamte Menge des auf dem Kupferstück befindlichen CuBr sublimiert. Die Menge des dadurch auf die Probe gebrachten Materials wurde indirekt durch Vergleich der aufgebrachten Gesamtaktivität mit der entsprechenden Aktivität bei bekannter Schichtdicke bestimmt (s. Kap. 5.4.1).

Die weitere Durchführung der Versuche erfolgte wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Das CuBr verhielt sich beim Schneiden mit dem Mikrotom ähnlich wie LiBr, so daß entsprechend verfahren wurde. Das Material der einzelnen Schnitte wurde vor der Aktivitätsmessung wie das AgBr in $Na_2S_2O_3$-Lösung aufgelöst. Die Aktivitätsbestimmung erfolgte wie bei den Messungen mit AgBr und LiBr.

5.4 Ergebnisse von Testmessungen und Auswertung

5.4.1 Bestimmung der Anfangsbedingungen

Um festzustellen, in welcher Anfangsverteilung die Traceratome bei den durchgeführten Experimenten nach dem Aufbringen vorliegen, wurden vor Beginn der eigentlichen Diffusionsversuche Testmessungen durchgeführt. Dabei wurde das radioaktive Material mit unterschiedlichen Aufdampfzeiten auf entsprechende Proben der drei untersuchten Substanzen aufgebracht und die Tracerverteilung durch sofort anschließendes Schneiden und Messen der Aktivität bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle (5.4) sind die Ergebnisse für die bei allen weiteren Versuchen benutzten Aufdampfparameter aufgeführt. Es sind dabei relative Aktivitätswerte angegeben, die für jeweils eine Messung auf eine Gesamtaktivität von 1000 Einheiten umgerechnet wurden.

Tabelle 5.4: Traceranfangsverteilung

Probenmaterial; $\Delta x/\mu m$	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
AgBr; 25.9	974	20	6	-	-
LiBr; 6.2	812	134	52	2	-
CuBr; 6.2	938	45	12	5	-

Δx gibt die Schnittstärkeneinstellung an, und n ist die Nummer

eines Schnittes.

Mit den Ergebnissen der Testmessungen wurde auch die Menge des aufgedampften Materials bei den verschiedenen Versuchen bestimmt. Dazu wurden die Gesamtaktivitäten jeweils ins Verhältnis gesetzt zur Gesamtaktivität von Versuchen, die in ihrer Durchführung den Eichmessungen zur Bestimmung der aufgebrachten Schichtdicke entsprachen. Mit den bei diesen Messungen ermittelten Ergebnissen ergaben sich die nachfolgend aufgeführten Werte für die Menge des aufgedampften Kupfers bei den entsprechenden Versuchsreihen.

Tabelle 5.5

	aufgebrachte Menge (Masse) Cu	
Probenmaterial	n/mol	m/µg
AgBr	$4.6 \cdot 10^{-8}$	2.9
LiBr	$2.5 \cdot 10^{-7}$	16.1
CuBr	$2.8 \cdot 10^{-6}$	177.2

Für die Fremddiffusionsexperimente konnte mit diesen bekannten Mengen nach Gleichung (5.7) jeweils die absolute Kupferkonzentration als Funktion der Eindringtiefe berechnet werden. In der folgenden Tabelle (5.6) sind solche berechneten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in Einheiten von $(x/(2Dt)^{1/2})$ für verschiedene Werte der mittleren Eindringtiefe $(2Dt)^{1/2}$ angegeben. Dabei sind die unteren und oberen Grenzen

für $(2Dt)^{1/2}$ so gewählt, daß alle durchgeführten Fremddiffusionsexperimente innerhalb dieser Grenzen liegen.

Tabelle 5.6

$x/(2Dt)^{1/2}$	0	1	1.5	2	2.5	3
$(2Dt)^{1/2}$/cm	Molenbruch Cu in AgBr in ppm					
0.08	17	10	5.5	2.3	0.8	0.2
0.2	7.0	4.1	2.2	0.9	0.3	0.06
0.32	4.2	2.6	1.4	0.6	0.2	0.04
	Molenbruch Cu in LiBr in ppm					
0.01	640	390	210	86	28	7
0.03	210	130	69	29	9.3	2.4
0.06	110	64	34	14	4.7	1.2

5.4.2 Korrekturen und Auswertung

Als Meßwerte wurden bei den einzelnen Versuchen Wertepaare von Diffusionseindringtiefen und dazugehörigen Aktivitäten sowie die jeweilige Versuchsdauer (Diffusionszeit) und die Temperatur erfaßt. Es sollen in diesem Abschnitt die für die Auswertung erforderlichen Korrekturen an diesen einzelnen Meßwerten besprochen und die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse abgeschätzt werden.

Bei genügend genauer Einhaltung der für die Gültigkeit der Gleichung (5.7) erforderlichen Randbedingungen kann eine einfache Auswertung nach dieser Gleichung vorgenommen werden. Da das Produkt D·t aus der Steigung der linearen Funktion

$$\ln(c) = f(x^2) = \ln\left(\frac{N_o}{Q\cdot(\pi\cdot D\ t)^{1/2}}\right) - \left(\frac{1}{4\ D\ t}\right)\cdot x^2 \qquad (5.25)$$

resultiert, kann anstelle der Teilchenkonzentration jede ihr proportionale Meßgröße verwendet werden; in diesem Fall ist dies die Aktivität der Traceratome.

Um sicherzustellen, daß die gemessenen Zählraten ausschließlich durch das Nuklid ^{64}Cu verursacht wurden, mußte neben der Anwendung der im zweiten Abschnitt dieses Kapitels erläuterten Herstellungs- und Meßtechniken eine Korrektur der gemessenen Werte um den Nulleffekt der Meßeinrichtung erfolgen. Diese Korrektur wurde bei allen Werten vorgenommen, obwohl ein merklicher Einfluß nur bei den letzten erfaßbaren Meßpunkten mit entsprechend niedrigen Zählraten auftreten konnte. Um die Ungenauigkeiten durch die statistische Streuung bei den gemessenen Impulsraten gering zu halten, wurden nur die Meßpunkte bei der Auswertung berücksichtigt, deren Zählraten mindestens zehn mal größer waren als der mittlere Nulleffekt.

Um den durch die relativ kurze Halbwertszeit des verwendeten Nuklids bedingten radioaktiven Zerfall zu berücksichtigen, wurden alle korrigierten Werte noch auf eine gemeinsame Meßzeit umgerechnet.

Da bei einer Auswertung der Meßergebnisse nach Gleichung (5.25)

die Anfangsverteilung des Tracers sowie die endliche Ausdehnung der abgetragenen Schichten unberücksichtigt bleiben, war weiterhin eine Berichtigung der Zählraten mit einem Korrekturfaktor nach Gleichung (5.19) erforderlich. Diese Korrektur war jedoch nur bei den Messungen mit den geringsten Eindringtiefen nötig, wie aus den Berechnungen in Abschnitt (5.1) zu ersehen ist. Mit aus den Ergebnissen der Testmessungen abgeschätzten Werten für die Anfangsverteilung des Tracers, den bekannten Werten für Δx und n, sowie einer ersten Näherung für das Produkt $D \cdot t$, wurden diese Korrekturen bei den betreffenden Meßergebnissen durchgeführt.

Eine Auftragung der natürlichen Logarithmen der so korrigierten Aktivitätswerte gegen die Quadrate der entsprechenden Eindringtiefen ergibt bei allen Messungen einen klaren linearen Zusammenhang. Bei einigen Messungen an LiBr- und CuBr-Proben kommt es vor, daß jeweils wenige Meßpunkte deutlich von der sich durch alle übrigen Punkte ergebenden Geraden abweichen. Dies ist in jedem Fall mit hoher Wahrscheinlichkeit auf zufällig auftretende, systematische Fehler beim Erfassen der Substanzmenge der betreffenden Schnitte zurückzuführen. Aus diesem Grund werden solche zufällig und deutlich abweichende Meßwerte bei der Auswertung eines Diffusionsprofils nicht berücksichtigt. Die Auswertung einer Messung erfolgt durch Anpassung einer Geraden durch lineare Regression an die nach Gleichung (5.25) aufgetragenen Meßpunkte. Die Anpassung ist in jedem Fall so exakt, daß die Abweichung der Meßpunkte von der Re-

gressionsgeraden nie größer als ± 4% ist. Der maximale Fehler für die berechneten Steigungen beträgt ± 1%.

Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der einer Zählrate zugehörigen Ortskoordinate werden hauptsächlich durch zwei Fehlerquellen verursacht: Einerseits durch die Bestimmung der jeweils eingestellten Schnittstärke am Mikrotom, andererseits durch die Festlegung des Nullpunktes der Diffusionskoordinate.

Der Fehler bei der Ermittlung der Schnittstärke ist kleiner als ± 0.5 % (siehe Abschnitt 5.3.2.1). Bei wiederholter Überprüfung der eingestellten Werte konnten innerhalb dieser Grenzen keine Veränderungen festgestellt werden. Beim Abtragen von Materialschichten im Abstand Δx mit dem Mikrotom kann die Stärke des ersten Schnittes nicht exakt bestimmt werden. Eine Abschätzung ist aber ohne weiteres so genau möglich, daß der Abstand der nachfolgenden Schichten vom Diffusionsursprung auf 0.5 Einheiten von Δx genau angegeben werden kann. Diese mögliche Verschiebung der Diffusionskoordinaten kann jedoch bei der Auswertung der meisten Messungen vernachlässigt werden. Lediglich bei Versuchen mit sehr geringen Eindringtiefen, wenn also nur relativ wenige Schichten abgetragen werden, wird der verursachte Fehler für $D \cdot t$ die Größenordnung von 1% erreichen. Bei den Messungen mit den kleinsten Werten für $D\,t$ (ca. 50 abgetragene Schichten) beträgt dieser Fehler ungefähr 2%.

Zu dem Gesamtfehler bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten kommen neben den bis jetzt besprochenen Fehlerquellen bei der Bestimmung des Produktes $D \cdot t$ noch die Unsicherheiten bei der Ermittlung der Diffusionsdauer t. Die Aufheiz- und Ab-

kühlphase einer Probe vor und nach der eigentlichen Diffusionstemperung müssen bei der Berechnung der Diffusionszeit berücksichtigt werden. Da das Abkühlen einer Probe jedoch sehr schnell erfolgen kann, und deshalb die Unsicherheiten bei der Zeitbestimmung durch diesen Teil des Versuches immer vernachlässigbar klein sind (< 0.5 %), soll im folgenden nur die wichtige Aufheizkorrektur besprochen werden.

Die Tatsache, daß eine Meßprobe während der Temperung nicht von Anfang an die erwünschte Meßtemperatur T_m hat, sondern diese erst nach einer gewissen Aufheizzeit erreicht, läßt sich durch das Einführen einer effektiven Diffusionszeit t' berücksichtigen. Wird eine Probe von einem Zeitpunkt t_a an aufgeheizt und nach Erreichen der Temperatur T_m bis zum Zeitpunkt t_e getempert, so ist die effektive Diffusionszeit t' so groß, daß das erhaltene Diffusionsprofil identisch ist mit dem Profil, das sich durch ein Tempern der Probe bei konstanter Temperatur T_m für die Zeit t' ergeben würde.

Diese Bedingung läßt sich durch

$$D(T_m) \cdot t' = \int_{t_a}^{t_e} D(T(t))\, dt \qquad (5.26)$$

beschreiben.

Zur Berechnung der effektiven Diffusionszeit müssen also der Temperaturverlauf innerhalb der Probe während des Temperns und die Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich bekannt sein. Bei der Durchführung der Korrektur wurden für die Diffusionskoeffizienten Werte

gewählt, die sich bei einer näherungsweisen Abschätzung der Aufheizkorrektur aus den gemessenen Diffusionszeiten ergaben. Um den Temperaturverlauf innerhalb der zu messenden Proben möglichst genau zu erfassen, wurde zu jeder Messung unter gleichen Bedingungen eine Eichmessung durchgeführt. Dazu wurde für die Temperung anstelle der Meßprobe ein Kristall gleicher Größe aus LiF benutzt. Die Temperatur im Inneren dieses Kristalles konnte an zwei Stellen mit zwei durch eine zentrische Bohrung eingeführten kleinen Thermoelementen gemessen werden. Die Eichmessung wurde in einer Quarzampulle durchgeführt, die mit dem Teil der Aufdampfapparatur, in dem die Meßproben getempert wurden, identisch war. Die einstellbaren Parameter (Heliumdruck, Ofenregelung) entsprachen bei einer Eichmessung jeweils denen der vorhergegangenen Diffusionstemperung. Der Temperatur-Zeitverlauf einer jeden Eichmessung wurde sowohl in konstanten Zeitabständen digital erfaßt, als auch kontinuierlich mit einem Schreiber aufgezeichnet. Es wurde ebenfalls, wie auch bei den Diffusionstemperungen, die Temperatur direkt am unteren Ende der Ampulle gemessen.

Es zeigte sich, daß der Temperaturverlauf innerhalb einer Probe, soweit dies mit den beiden verwendeten Meßstellen feststellbar war, gleichmäßig ist. In der folgenden Abbildung (5.10) ist als typisches Beispiel der Temperatur-Zeitverlauf für eine Eichmessung bei T_m = 300°C dargestellt. Das äußere Thermoelement befand sich in diesem Fall von Anfang an in dem vorgeheizten und geregelten Ofen.

Für die Berechnung der effektiven Diffusionszeit nach Gleichung

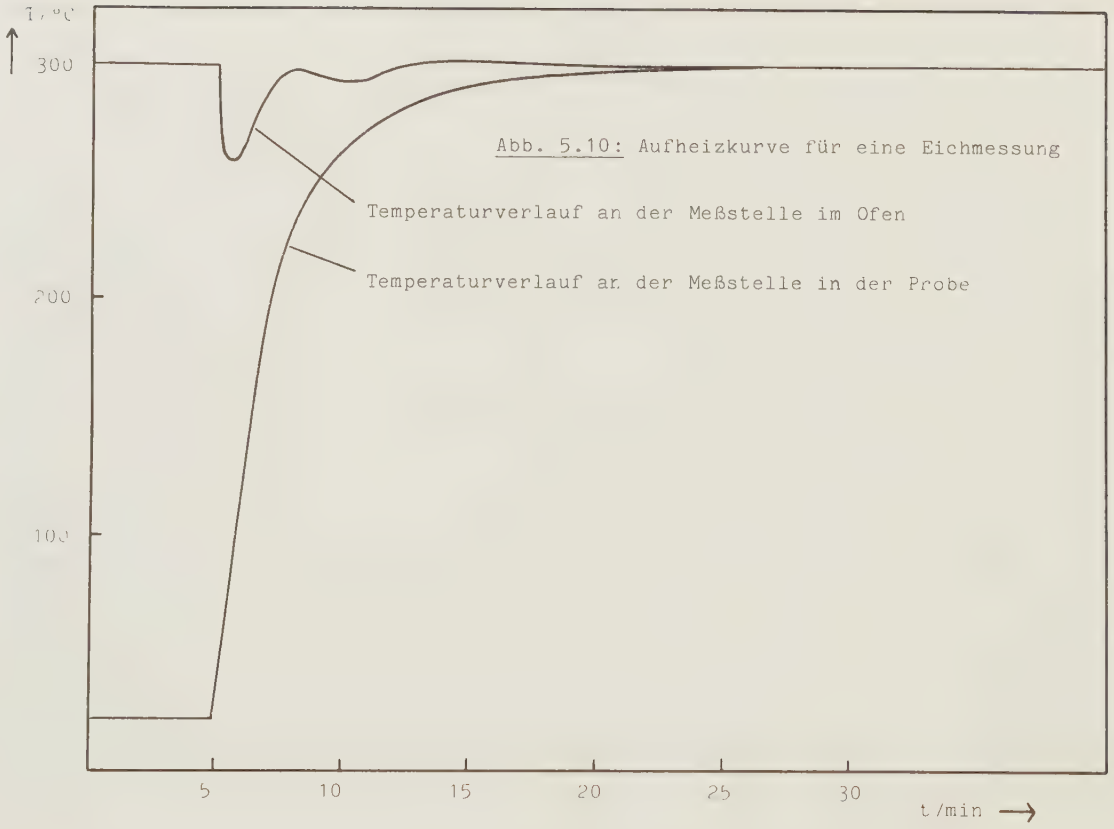


Abb. 5.10: Aufheizkurve für eine Eichmessung

(5.26) wurde der Ausdruck $\int D(T(t))\,dt$ numerisch nach der Simpson'schen Regel berechnet. Für die meisten Versuche ist die korrigierte Diffusionszeit t' ungefähr 8-11 Minuten kürzer als die Gesamttemperzeit. Bei der Auswertung der Versuche mit AgBr und LiBr wurde berücksichtigt, daß das Bromieren der Kupferschicht erst nach einer gewissen Aufheizzeit stattfand, und der Zeitpunkt t_a wurde entsprechend festgesetzt.
Bei den länger dauernden Versuchen mit kleinen Diffusionskoeffizienten ergab die Aufheizkorrektur keine wesentliche Änderung der Diffusionszeit. Der trotz der Korrektur verbleibende Fehler für t ist deshalb sicherlich vernachlässigbar. Nur bei den sehr kurzen Diffusionsexperimenten (t' < 2 h) verbleibt trotz der Aufheizkorrektur ein möglicher Fehler von maximal 2%.
Einen wesentlichen Beitrag zum Fehler in D ergibt die Unsicherheit ΔT bei der Angabe der Diffusionstemperatur. Mit dem Ansatz

$$D = D_o \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \qquad (5.27)$$

für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ergibt sich für $\Delta D/D$:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{E}{kT^2} \cdot \Delta T \qquad (5.28)$$

Um die tatsächliche Probentemperatur während der Diffusionstemperung möglichst genau zu bestimmen, wurde eine sorgfältige Eichung vorgenommen. Dazu wurde die selbe Meßeinrichtung ver-

wendet, die auch zum Tempern der Proben benutzt wurde. Anstelle einer Meßprobe befand sich ein von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Braunschweig) geeichtes Platin-Widerstands-thermoelement (Pt-25) in der Quarzampulle. Im Temperaturbereich von 120 bis 450°C wurde durch mehrere Meßreihen die Differenz zwischen der Anzeige dieses Thermoelements und der 'normalen' Meßstelle am unteren Ende der Ampulle als Funktion der Temperatur ermittelt. Der trotz dieser Eichung verbleibende Fehler für die Temperaturangabe wird durch die Genauigkeit des für die Anzeige der Thermospannung verwendeten Digitalmillivoltmeters vorgegeben und beträgt ±0.5 K. Da der relative Fehler des Diffusionskoeffizienten nicht nur von ΔT, sondern auch von der Aktivierungsenergie und der jeweiligen Temperatur abhängt, sind die Fehlergrenzen für alle Messungen individuell verschieden. Mit $\Delta T = \pm 0.5$ K ergeben sich für die verschiedenen Substanzen die in der Tabelle (5.7) aufgeführten Fehlergrenzen. Die angegebenen Temperaturen entsprechen ungefähr den unteren und oberen Grenzen für die Messungen im Bereich der angegebenen Aktivierungsenergien (s. Kap. 6).

Zusammenfassend läßt sich die Genauigkeit der ermittelten Diffusionskoeffizienten folgendermaßen abschätzen:

Für alle Messungen beträgt die Unsicherheit bei der Bestimmung des Produktes $D \cdot t$, hervorgerufen durch Fehler bei der Aktivitätsbestimmung, ungefähr 1%. Bei den Versuchen mit den kleinsten Eindringtiefen kommt dazu noch ein Fehler von ca. 2% durch die Unsicherheit bei der Bestimmung der Ortskoordinaten.

Im anderen Extremfall, bei den Versuchen mit sehr großen Ein-

dringtiefen, ist die Diffusionszeit so kurz, daß trotz einer Aufheizkorrektur ein Fehler von ebenfalls 2% bei der Zeitbestimmung auftreten kann. Zusammen mit den Unsicherheiten bei der Angabe der Diffusionstemperaturen ergeben sich folgende größtmögliche Fehler für die Kupferdiffusionskoeffizienten in den einzelnen Substanzen: ± 5% bei AgBr und jeweils ± 6% bei LiBr und CuBr. Die tatsächlich auftretende Streuung der Werte läßt jedoch darauf schließen, daß die Fehler für die ermittelten Werte immer deutlich unter den abgeschätzten Höchstgrenzen liegen.

Tabelle 5.7: Relativer Fehler von D verursacht durch $\triangle T$

Substanz	E/eV	T/K	$\triangle D/D$
AgBr	0.44	420 - 620	1.4% / 0.7%
LiBr	0.79 1.18	470 - 550 550 - 700	2.1% / 1.5% 2.3% / 1.4%
CuBr	0.94 1.16	440 - 500 530 - 610	2.8% / 2.2% 2.4% / 1.8%

6. Ergebnisse der Tracerdiffusionsmessungen und Diskussion

6.1 Diffusion von Kupfer in Silberbromid

6.1.1 Vorversuche

Die ersten Tracerdiffusionsexperimente im Rahmen dieser Arbeit wurden an AgBr durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des Cu-Diffusionskoeffizienten sowie viele experimentelle Details dieses Systems sind durch die Messungen von Süptitz (1964a und 1964b) bekannt. Es wurden zunächst einige Testmessungen durchgeführt um verschiedene Durchführungstechniken zu prüfen und Aufschluß über mögliche Fehlerquellen zu erhalten (Aufdampfbedingungen, Traceranfangsverteilung, benötigte spezifische Aktivität, Oberflächendiffusion). Mit den Ergebnissen dieser Vorversuche konnte eine geeignete Wahl der experimentellen Bedingungen getroffen und eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse erhalten werden. Das wegen der erforderlichen hohen Temperaturen gegenüber dem Aufdampfen von CuBr schwieriger durchzuführende Aufdampfen von Cu-Metall, das bei den Messungen an LiBr eine exaktere Bestimmung der Diffusionszeit ermöglichen sollte (s. Kap. 6.3), wurde bereits bei den Messungen an AgBr erprobt und angewendet.

Es stellte sich heraus, daß bei Experimenten ab ungefähr 150°C das Meßergebnis unabhängig davon war, ob die Cu-Schicht vor Diffusionsbeginn bromiert wurde oder nicht. Als naheliegendste Erklärung für die Reaktion des Kupfers zu Cu^+ kann die Umsetzung

$$Cu(s) + AgBr(s) \leftrightharpoons Ag(s) + CuBr(s) \qquad (6.1)$$

angesehen werden. Für die Reaktion der reinen, festen Stoffe nach Gleichung (6.1) ergibt sich aus thermodynamischen Daten (Barin et al., 1973 und 1977) eine negative freie Reaktionsenthalpie.

Durch eine Messung bei 262°C wurde geprüft, ob zweiwertiges Kupfer in AgBr hineindiffundiert. Dazu wurde die aufgedampfte Cu-Schicht vor dem Aufheizen des Kristalls zu $CuBr_2$ bromiert. Nach einer Temperzeit von 125 Minuten war die schwarze $CuBr_2$-Schicht noch scheinbar unverändert auf der Stirnfläche des Kristalls vorhanden. Bei der Auswertung der Messung wurde die gesamte Aktivität in der Schicht des ersten Mikrotomschnitts festgestellt. Zum Vergleich sei gesagt, daß bei einer Diffusionsmessung mit Cu^+ bei 250°C und gleicher Temperzeit der eindiffundierte Tracer noch in der 210. Schicht ohne weiteres nachgewiesen werden konnte. Unter den gewählten Versuchsbedingungen dringt also Cu^{++} nicht in AgBr ein.

6.1.2 Diffusionskoeffizienten in reinem AgBr

Für die verwendeten AgBr-Einkristalle wurde die Konzentration an zweiwertigen Verunreinigungen (Kationen) durch Leitfähigkeitsmessungen zu 8.6 ppm bestimmt (Kap. 4.5.1). Mit den von Müller (1965) ermittelten Fehlordnungsparametern kann die Tem-

peratur berechnet werden, bei der die Eigenfehlordnung des AgBr größer wird als die dieser Verunreinigung entsprechende Fremdfehlordnung. Bei der angegebenen Konzentration wird dies bei 135°C der Fall sein. Dementsprechend konnte bei den Leitfähigkeitsmessungen der Übergang von der Eigen- zur Fremdfehlordnung ab 145°C festgestellt werden. Es ist somit anzunehmen, daß bei den verwendeten Kristallen der Cu-Diffusionskoeffizient bei Temperaturen oberhalb 145°C nicht mehr durch die Fremdfehlordnung beeinflußt wird.

Der Diffusionskoeffizient des Kupfers wurde bei 5 Temperaturen zwischen 150 und 350°C bestimmt. Zusätzliche Diffusionsbeiträge durch Oberflächendiffusion konnten in diesem Temperaturbereich nicht festgestellt werden. Die Diffusionsprofile sind in der Darstellung $\lg(A) = f(x^2)$ in allen Fällen geradlinig. Dies ist zu erwarten, da aufgrund der hohen Eindringtiefen (große Diffusionskoeffizienten) und der geringen Menge an aufgedampftem Kupfer(*) die Kupferkonzentration entlang der Diffusionsstrecke gegenüber der Eigenfehlordnung des AgBr klein ist. Nach Süptitz kann eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die eine Krümmung des Diffusionsprofils am Anfang der Diffusionsstrecke zu höheren Konzentrationen (Aktivitäten) bewirkt, dann festgestellt werden, wenn die Kupferkonzentration in diesem Bereich größer ist als die Eigenfehlordnung des AgBr.

(*) Die bei den eigenen Messungen (an AgBr) aufgebrachte Kupfermenge (ca. $4.6 \cdot 10^{-8}$ mol, s. Tabelle 5.5) ist geringer als die kleinste von Süptitz verwendete Cu-Menge ($8.5 \cdot 10^{-8}$ mol).

In den Abbildungen (6.1) und (6.2) sind die Diffusionsprofile der Messungen bei 149.5 und 350.1°C dargestellt. Als Ordinatenwerte sind nicht wie bei allen noch folgenden Diffusionsprofilen die Aktivitäten, sondern die nach Gleichung (5.7) berechneten Cu-Konzentrationen aufgetragen. Vergleicht man die angegebenen Konzentrationen (s. auch Tabelle 5.6) mit der nach Müller (1965) berechneten Eigenfehlordnung des AgBr, so sieht man, daß diese schon bei 150°C ungefähr gleich der höchsten Cu-Konzentration im Silberbromid ist.
In der Abbildung (6.3) sind die Diffusionskoeffizienten in der Form lg(D) = f(1/T) dargestellt. Die Meßwerte sind im Anhang in der Tabelle (3) angegeben. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Messungen von Süptitz ebenfalls in der Abbildung (6.3) wiedergegeben. Die Auswerung der eigenen Messungen ergibt für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

$$D = 4.46 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-0.442 \text{ eV/kT }) \text{ cm}^2/\text{s} \qquad (6.2)$$

Süptitz gibt für die Auswertung von 9 Messungen zwischen 127 und 405°C an:

$$D = 5.04 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-0.455 \text{ eV/kT }) \qquad (6.3)$$

Berücksichtigt man nur die Werte, die ebenso wie die Messungen dieser Arbeit zwischen 150 und 350°C liegen, so erhält man:

$$D = 3.99 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-0.445 \text{ eV/kT }) \text{ cm}^2/\text{s} \qquad (6.4)$$

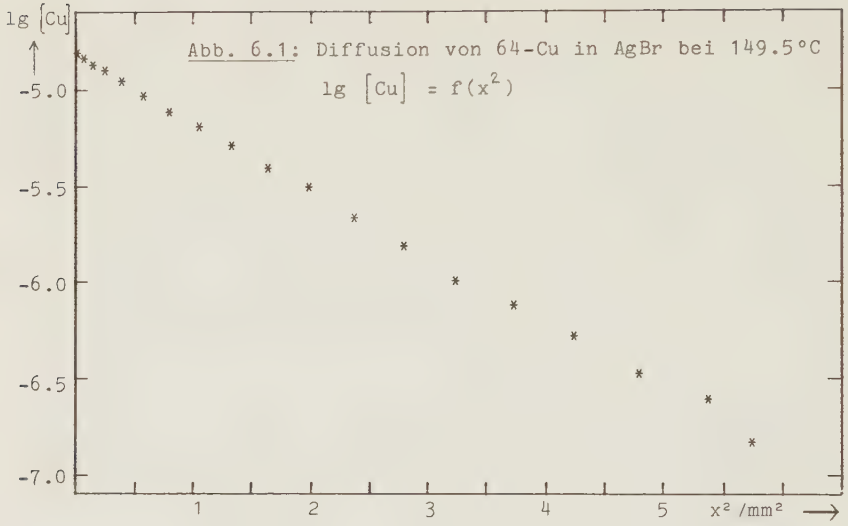


Abb. 6.1: Diffusion von 64-Cu in AgBr bei 149.5°C

$\lg [Cu] = f(x^2)$

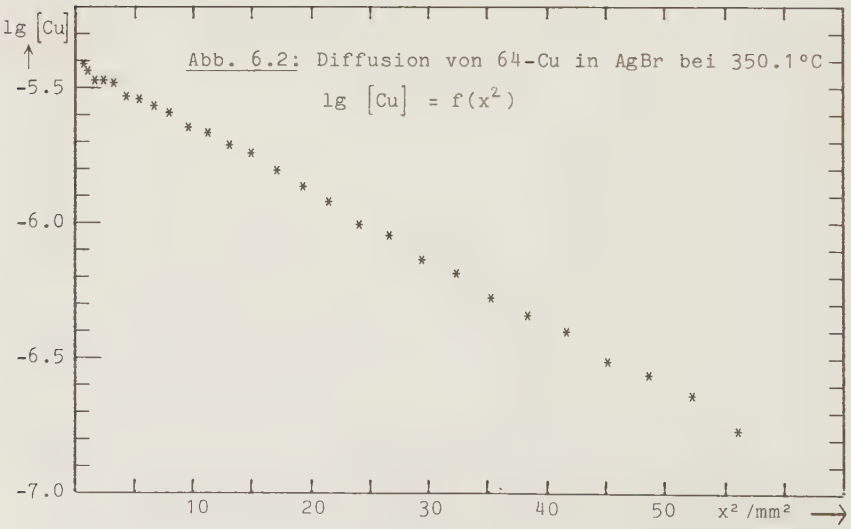


Abb. 6.2: Diffusion von 64-Cu in AgBr bei 350.1°C

$\lg [Cu] = f(x^2)$

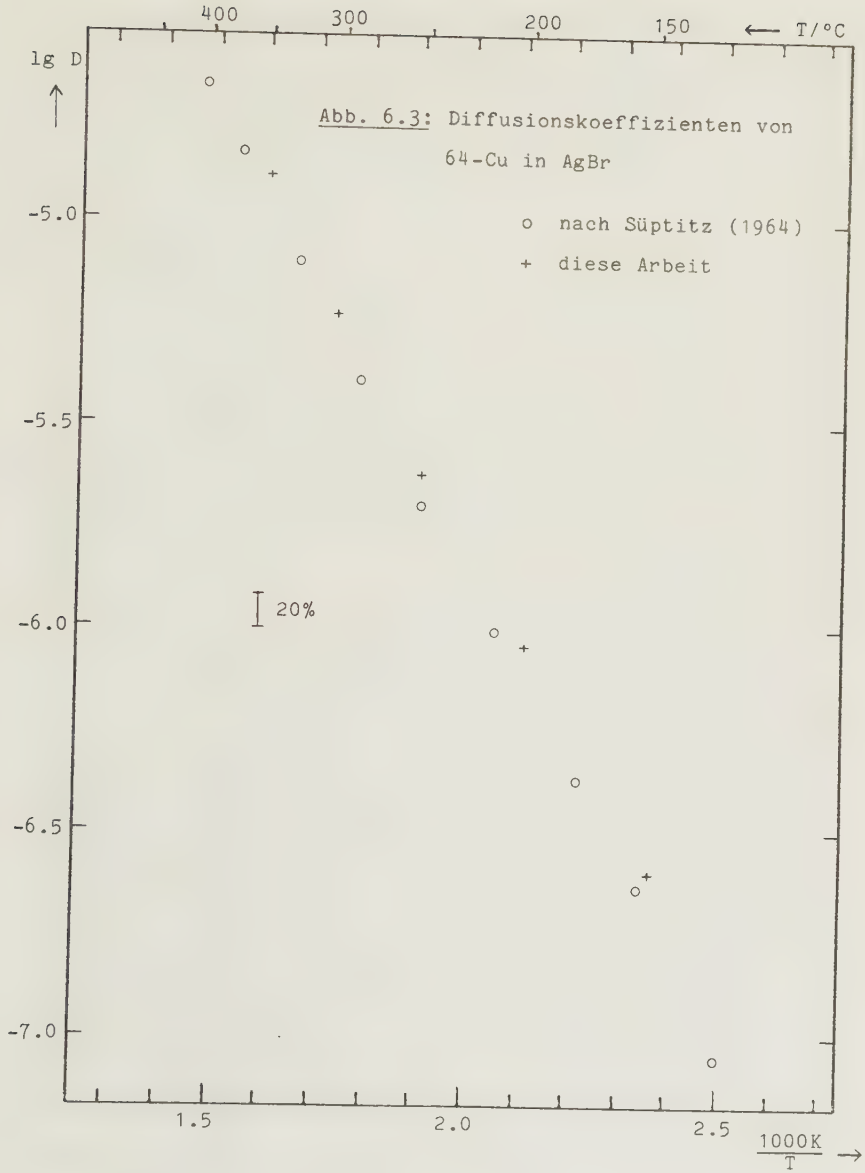


Abb. 6.3: Diffusionskoeffizienten von 64-Cu in AgBr

o nach Süptitz (1964)

\+ diese Arbeit

Der Vergleich dieser Ergebnisse zeigt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeiten eine Übereinstimmung der Resultate vorliegt. Die geringen Unterschiede lassen sich durch systematische Fehler bei der Durchführung und Auswertung beider Meßreihen erklären.

6.1.3 Zusammenfassung

Für die Diskussion der Kupferdiffusion in AgBr ergeben die eigenen Messungen, außer der Bestätigung der Ergebnisse von Süptitz, keine neuen Aspekte. Es soll deshalb an dieser Stelle nur eine kurze Zusammenfassung der bisher vorliegenden Erkenntnisse gegeben werden.
Aus Leitfähigkeitsmessungen an reinem und Cu^+-dotiertem AgBr ist bekannt, daß ein Teil des substitutionell auf Ag-Gitterplätzen eingebauten Kupfers bei Temperaturen über 175°C Zwischengitterplätze besetzt (Teltow, 1950). Die Tracerdiffusionsmessungen von Süptitz ergeben eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit des Cu-Diffusionskoeffizienten bei tiefen Temperaturen. Bei Messungen an mit Cu^+ vordotiertem AgBr durchläuft der Diffusionskoeffizient mit steigender Dotierung ein Minimum. Aus der Größe der Aktivierungsenergie für den Kupferplatzwechsel und der Art der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten schließt Süptitz auf einen direkten Zwischengittermechanismus als den die Diffusion verursachenden Platzwechsel.

Der Nachweis der Kupferbewegung in Cu^+-dotiertem AgBr durch Kernresonanzmessungen wird erstmals von Kluge (1966) erbracht. Durch Messungen der Intensität des Breitliniensignals weist Kluge ein Minimum der Spin-Gitter-Relaxationszeit nach, das durch diffundierende Kupferionen verursacht wird. Der Vergleich mit Messungen, bei denen die Leerstellenkonzentration durch eine zusätzliche Dotierung mit $CdBr_2$ festgelegt wird, zeigt aber, daß die in der Kernresonanz beobachtete Kupferbewegung nicht mit dem Prozeß identisch ist, der den größten Teil des makroskopischen Cu-Transports bewirkt. Für den die Relaxation verursachenden Prozeß wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Ein auf Ag-Gitterplatz eingebautes Cu^+-Ion begibt sich in das Zwischengitter, bleibt aber mit der ebenfalls entstandenen Leerstelle assoziiert. Nach einem oder mehreren Sprüngen der Leerstelle um das Zwischengitterion herum rekombiniert der kurzzeitig bestehende 'Komplex' durch Rücksprung des Cu^+-Ions auf den unbesetzten Gitterplatz. Diese Interpretation der KMR-Messungen wird gestützt durch neuere Leitfähigkeitsmessungen von Müller (1965). Durch diese wird gezeigt, daß bei Raumtemperatur der Einbau von Cu^+-Ionen fast vollständig auf Ag-Gitterplätze erfolgt. Erst bei höherer Temperatur findet ein teilweiser Einbau in das Zwischengitter statt. Der Beitrag zur Tracerdiffusion durch den zweiten Cu-Bewegungsmechanismus ist allerdings so gering, daß er von der Diffusion der Zwischengitterionen überdeckt wird. Diese macht in erster Näherung den gesamten bei den Tracerdiffusionsmessungen festgestellten Massentransport aus (Süptitz, 1966).

KMR-Messungen von Becker und Richtering (1974) bestätigen die Ergebnisse und Abschätzungen von Kluge. Die Auswertung dieser Messungen ermöglicht die Angabe der Temperaturabhängigkeit des die Relaxation verursachenden Sprungprozesses der Kupferionen. Die durch den teilweisen Einbau der Kupferionen ins Zwischengitter entstehenden Leerstellen werden erstmals durch direkte T_1-Messungen nachgewiesen (Becker et al., 1975). Der Anteil an Cu^+-Zwischengitterionen wird durch Vergleich mit T_1-Messungen an $CdBr_2$-dotiertem AgBr ermittelt. Er beträgt im vorliegenden Fall bei 0°C ungefähr 0.25 für eine Kupferdotierung von $5 \cdot 10^{-5}$.

6.2 Diffusion von Kupfer in Kupfer(I)-bromid

6.2.1 Ergebnisse der Tracermessungen

Der Diffusionskoeffizient von ^{64}Cu in CuBr wurde im Bereich der γ-Phase bei 8 verschiedenen Temperaturen zwischen 170 und 340°C bestimmt. Die mittleren Eindringtiefen bei diesen Diffusionsmessungen liegen zwischen 0.004 und 0.09 cm. In allen Fällen verlaufen die Diffusionsprofile in der Darstellung $lg(A) = f(x^2)$ (entsprechend Gleichung (5.7)) linear. Als Beispiele sind in den Abbildungen (6.4) und (6.5) die Diffusionsprofile für die Messungen bei 170.3 und 342.3°C wiedergegeben.
In der Abbildung (6.6) sind die Logarithmen der bestimmten Diffusionskoeffizienten in der üblichen Form als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen der entsprechenden Messungen an AgBr und LiBr die Werte nicht auf einer bzw. zwei Geraden liegen, sondern gekrümmt verlaufen. Ein einfacher Ansatz für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach $D = D_o \cdot \exp(-E/kT)$ ist demnach nicht sinnvoll.
Der Verlauf von D(T) läßt sich allerdings über den gesamten Temperaturbereich sehr gut durch eine Funktion der Form

$$lg(D) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \qquad (6.5)$$

beschreiben. Die Werte der nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate berechneten Parameter betragen:

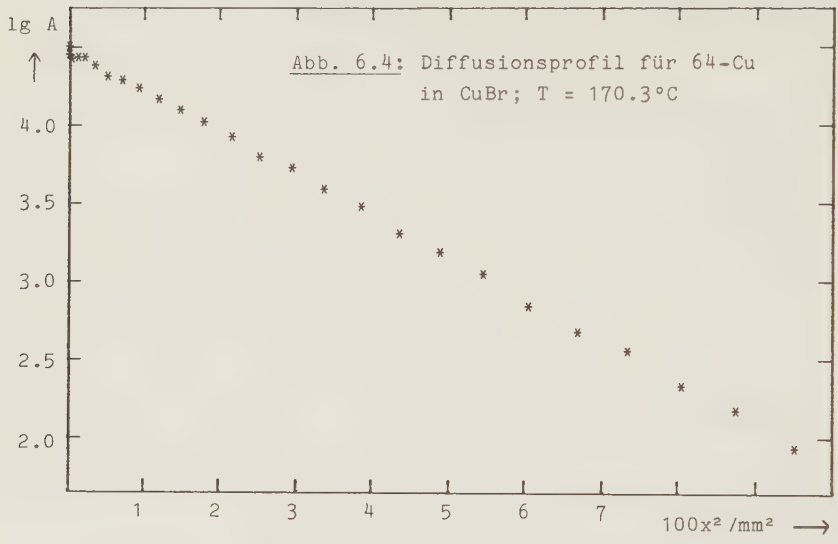


Abb. 6.4: Diffusionsprofil für 64-Cu in CuBr; T = 170.3°C

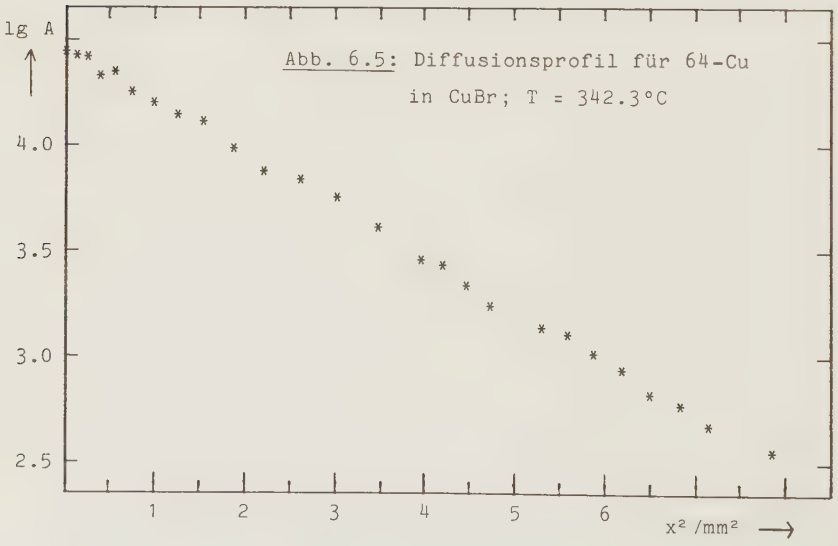


Abb. 6.5: Diffusionsprofil für 64-Cu in CuBr; T = 342.3°C

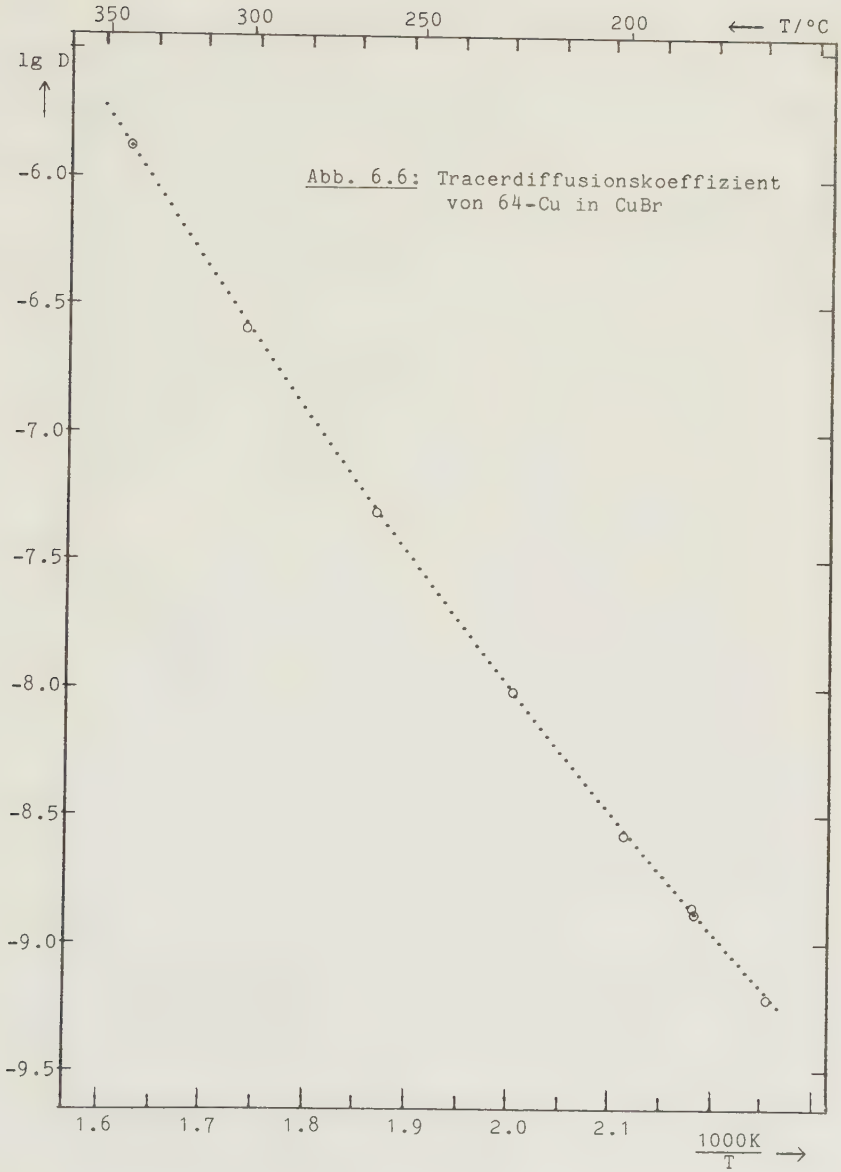


Abb. 6.6: Tracerdiffusionskoeffizient von 64-Cu in CuBr

$a = 8.1043$, $b = -11026$ K, $c = 1485560$ K^2.

In der Abbildung (6.6) ist diese angepaßte Funktion als gepunktete Kurve dargestellt. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten mit den dazugehörigen Temperaturen, sowie die prozentualen Abweichungen dieser D-Werte von den nach Gleichung (6.5) mit den berechneten Parametern ermittelten Werten, sind im Anhang in der Tabelle (4) wiedergegeben.
Aus der mittleren Steigung der Funktion lg(D(1/T)) für hohe und tiefe Temperaturen lassen sich ungefähre Werte für die Aktivierungsenergien in diesen Bereichen berechnen. Sie betragen 1.16 eV für $T > 260$°C und 0.94 eV für $T < 230$°C.
Ein Hinweis zum Diffusionsmechanismus ergibt sich aus einer Messung, die bei tiefer Temperatur (185.3°C) unter Bromatmosphäre durchgeführt wurde. Bei dieser Messung wurde vor Beginn der Diffusionstemperung über der Meßprobe ein Brompartialdruck von 1 Torr eingestellt. Sofort danach wurde die Probe auf die Diffusionstemperatur gebracht und getempert (150 Minuten). Der Bromdruck für die Reaktion

$$CuBr_2 \leftrightharpoons CuBr + 1/2\ Br_2 \qquad (6.6)$$

beträgt im Gleichgewicht bei 185°C 6 Torr (s. Abbildung (2.1). Es ist somit gewährleistet, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen der Stabilitätsbereich des Kupfer(I)-bromids nicht verlassen wurde. Der unter diesen Bedingungen ermittelte Diffusionskoeffizient unterscheidet sich im Rahmen der Meßgenauig-

keit nicht von dem ohne Br_2-Zugabe bei 184.6 °C gemessenen. Der im Experiment gewählte Br_2-Druck von 1 Torr ist um einen Faktor 10^{18} größer als es dem Br_2-Partialdruck für das Gleichgewicht

$$CuBr \leftrightharpoons Cu + 1/2\ Br_2 \tag{6.7}$$

entspricht. Durch eine Erhöhung des Br_2-Druckes wird die Konzentration der Leerstellen entsprechend der Einbaugleichung

$$(CuBr) + 1/2\ Br_2 \leftrightharpoons Cu^{\cdot}_{Cu} + V'_{Cu} + Br^{x}_{Br} \tag{6.8}$$

mit

$$K = \frac{[Cu^{\cdot}_{Cu}] \cdot [V'_{Cu}]}{p^{1/2}_{Br_2}} \tag{6.9}$$

zunehmen. Da die Leerstellenkonzentration über das Frenkel-Fehlordnungsgleichgewicht (Gl. (3.1) und (3.4)) die Konzentration der Zwischengitterteilchen beeinflußt, wird dadurch die Zahl dieser Teilchen abnehmen. Bei diesen Überlegungen ist allerdings vorausgesetzt, daß die Reaktion (an der Oberfläche) zwischen Br_2 und CuBr schnell verläuft, und eine rasche Gleichgewichtseinstellung durch die Diffusion von Defektelektronen und Kationenleerstellen erfolgt.
Sind diese Voraussetzungen erfüllt, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Deutung des beobachteten Verhaltens. Dazu

soll zunächst festgestellt werden, wie sich eine Änderung der Leerstellenkonzentration auswirkt. Aus Leitfähigkeitsmessungen an Cd-dotiertem CuBr (Hoeppener, 1980) ist bekannt, daß die Leitfähigkeit im Fremdfehlordnungsbereich durch Erhöhung der Leerstellenkonzentration geringer wird. Dies wird dadurch erklärt, daß durch Einbringen von zusätzlichen Leerstellen die Konzentration der beweglicheren Zwischengitterionen herabgesetzt wird (s.o.). Leitfähigkeitsmessungen, die von Matsui und Wagner (1977) an CuJ durchgeführt wurden, ergeben ein Minimum der relativen Leitfähigkeit als Funktion der zudotierten CdJ_2-Menge. Das bei kleinen Dotierungen beobachtete Absinken der Leitfähigkeit entspricht dem Effekt, der auch von Hoeppener zur Erklärung der Meßergebnisse gegeben wird. Das Wiederansteigen der Leitfähigkeit bei höheren CdJ_2-Dotierungen findet, analog den Verhältnissen bei den ebenfalls Frenkel-fehlgeordneten Silberhalogeniden, dann statt, wenn die geringere Beweglichkeit der Leerstellen durch eine höhere Konzentration ausgeglichen wird.

Da es keine Messungen gibt, die es erlauben eine quantitative Aussage über die Nichtstöchiometrie des CuBr in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Brompartialdruck zu machen, ist eine Bestimmung der Leerstellenkonzentration durch Anwendung der Massenwirkungsgesetze (Gl. (6.9) und (3.4)) und der Bedingung der Elektroneutralität nicht möglich. Es können deshalb nur verschiedene qualitative Interpretationen der Ergebnisse der oben genannten Tracermessungen vorgeschlagen werden:

1.) Die durch die Bromierung der Probe hervorgerufene Änderung der Zahl an Leerstellen und Zwischengitterteilchen ist so gering, daß innerhalb der Meßgenauigkeit kein Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten zu erwarten ist.

2.) Die genannte Änderung ist so groß, daß die Verminderung der Zahl an beweglicheren Zwischengitterionen durch eine entsprechend größere Anzahl von Leerstellen aufgewogen wird. Das Verhältnis der Fehlerkonzentrationen ändert sich gerade so, daß eine Änderung des gemeinsamen Diffusionskoeffizienten nicht festgestellt werden kann.

3.) Die Änderung der Fehlerkonzentrationen bewirkt eine deutliche Änderung des Diffusionsanteils über diese Fehler. Bei ausschließlicher Diffusion über Leerstellen und durch Zwischengitterteilchen müßte ein Effekt bei den Tracermessungen zu beobachten sein. Dies ist bei dem vorliegenden Versuch aber deshalb nicht der Fall, weil der überwiegende oder ein sehr großer Teil der Diffusion nicht über die beiden genannten Fehler verläuft.

6.2.2 Diskussion der Tracer- und Leitfähigkeitsmessungen

Aus den Messungen der Überführungszahlen und aus Kernresonanz-Breitlinienmessungen (Kapitel 2.1) ist bekannt, daß die Bromionen nicht zum Ladungstransport im CuBr beitragen. Der Anteil

an elektronischer Leitung durch Defektelektronen kann im interessierenden Temperaturbereich ebenfalls vernachlässigt werden (Kapitel 4.5). Der mit der Nernst-Einstein-Beziehung in der Form

$$D_\sigma = \frac{k\,T}{N^+ e^2} \cdot \sigma \qquad (6.10)$$

aus der Leitfähigkeit berechenbare Ladungsdiffusionskoeffizient D_σ kann also ausschließlich der Diffusion von Kupferionen zugeschrieben werden. Aus den Gleichungen (3.19) und (4.3) ergibt sich der Zusammenhang zwischen D_σ und D_T:

$$\frac{D_T}{D_\sigma} = f_T \qquad (6.11)$$

In der Gleichung (6.10) haben die Größen e, k und T die übliche Bedeutung. N^+ gibt die Anzahl der Kationen pro Volumeneinheit an. Mit einer mittleren Gitterkonstanten von a = 5.72 Å für den betreffenden Temperaturbereich (Kapitel 2.1) ergibt sich für N^+ ein Wert von $2.137 \cdot 10^{22}$ Teilchen pro cm^3.
In der Abbildung (6.7) sind die berechneten D_σ-Werte zusammen mit den gemessenen Tracerdiffusionskoeffizienten D_T dargestellt. Die gepunkteten Kurven entsprechen jeweils den berechneten Ausgleichsfunktionen. Bei tiefen Temperaturen verlaufen die beiden Kurven parallel; der Quotient aus D_T und D_σ (entspr. Gl. (6.11)) beträgt 5.2 (zwischen 170 und 180°C). Aufgrund des steileren Anstiegs der D_σ-Kurve bei höheren Temperaturen wird dieser Quotient immer kleiner. Bei 340°C ist D_T noch doppelt

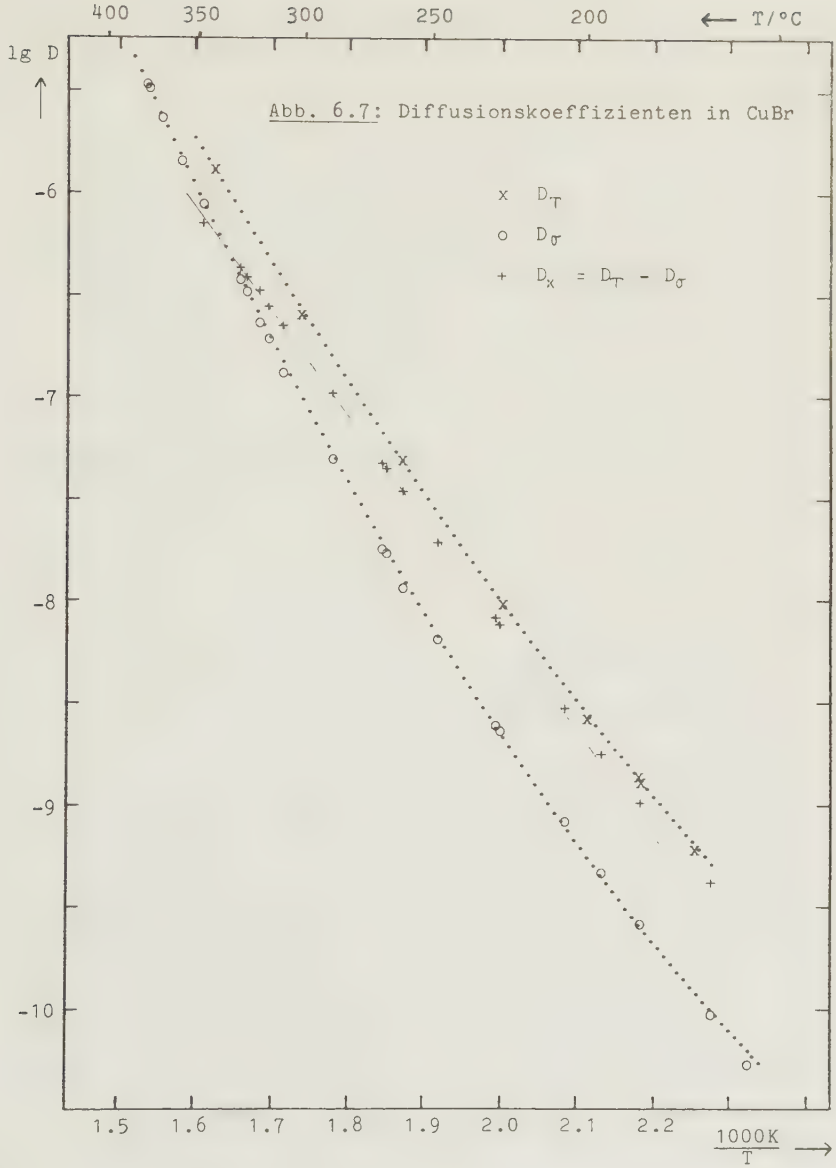


Abb. 6.7: Diffusionskoeffizienten in CuBr

so groß wie D_σ. Die Temperaturabhängigkeit des Quotienten D_T/D_σ läßt sich einfach mit den Parametern der Ausgleichsfunktionen und dem Proportionalitätsfaktor k/N^+e^2 berechnen.

Der Unterschied zwischen D_T und D_σ läßt darauf schließen, daß den mit den Methoden der Tracerdiffusion und der Leitfähigkeit gemessenen Effekten unterschiedliche Bewegungsprozesse zugrunde liegen (z.B. Mapother et al., 1950; Schamp und Katz, 1954). Würden Selbstdiffusion und Leitfähigkeit ausschließlich durch den selben mikroskopischen Bewegungsmechanismus verursacht (z. B. durch einen Platzwechsel über Leerstellen), so sollte der aus der Leitfähigkeit berechnete Ladungsdiffusionskoeffizient D_σ größer sein als der gemessene Tracerdiffusionskoeffizient D_T, und der Quotient D_T/D_σ sollte gleich dem Tracerkorrelationsfaktor f_+ bzw. gleich dem 'Haven-Verhältnis' H_R (s. unten) sein (z.B. Compton und Maurer, 1956; Friauf, 1957). Bei den vorliegenden Messungen liegt aber der umgekehrte Fall vor. D_T ist im gesamten Temperaturbereich deutlich größer als D_σ.

Die beobachteten Verhältnisse lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß die Diffusion durch die Beiträge mehrerer verschiedener Bewegungsprozesse verursacht wird. Dabei wird der Hauptanteil durch einen Mechanismus getragen, der effektiv keinen Ladungstransport bewirkt und deshalb auch keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Ein Mechanismus, der diese Bedingung erfüllt, ist zum Beispiel die Bewegung eines stark assoziierten Leerstellen-Zwischengitterteilchen-Paares.

Der Tracerdiffusionskoeffizient D_T kann als Summe der ein-

zelnen Beiträge ausgedrückt werden:

$$D_T = \sum_i (D_\sigma(i) \cdot H_R(i)) + D_x \qquad (6.12)$$

Hierbei bedeutet $D_\sigma(i) \cdot H_R(i)$ den durch die Leitfähigkeit meßbaren Diffusionsbeitrag eines Bewegungsprozesses i. Das 'Haven-Verhältnis' H_R ist der empirisch festgestellte Quotient aus D_T und D_σ und berücksichtigt außer den Korrelationseffekten, zusätzlich bei allen Zwischengitter-Verdrängungsprozessen die Tatsache, daß pro Fehlersprung zwei Teilchen bewegt werden und daß Ladungs- und Fehlersprungweite unterschiedlich groß sind. Im Falle eines einfachen Leerstellen- oder direkten Zwischengittermechanismus ist H_R jeweils mit dem Korrelationsfaktor f_T identisch. D_x gibt den Anteil an der Diffusion an, der keinen Ladungstransport verursacht.

Für den linken Teil der Summe in Gleichung (6.12) kommen als Bewegungsprozesse grundsätzlich 4 verschiedene Mechanismen in Frage. Es sind dies a) Leerstellenmechanismus, b) direkter Zwischengitterplatzwechsel, c) kollinearer Zwischengitter-Verdrängungsprozeß und d) nicht-kollineare Zwischengitter-Verdrängungsprozesse. Eine exakte Auflösung der Gleichung (6.12) zur Berechnung des Anteiles D_x aus den Tracer- und Leitfähigkeitsmessungen ist nur dann möglich, wenn sowohl die Anteile der einzelnen Prozesse am Gesamtladungstransport, als auch die jeweiligen H_R-Werte bekannt sind. Es soll deshalb mit der Näherung

$$D_T = D_\sigma + D_x \qquad (6.13)$$

der nicht zur Leitfähigkeit beitragende Anteil an der Diffusion D_x berechnet werden. Die mit Gleichung (6.13) gemachte Vereinfachung ($H_R = 1$ für alle Prozesse) wird um so geringere Fehler verursachen, je größer der Anteil der direkten Zwischengitterwanderung ($H_R = f_T = 1$) am Ladungstransport ist. Außerdem wird der dadurch in der Differenz D_T-D_σ entstehende relative Fehler nie größer sein, als der prozentuale Unterschied zwischen den ersten Summanden der Gleichungen (6.12) und (6.13), da D_T/D_σ nie kleiner als 2 wird. Bei tieferen Temperaturen (D_T/D_σ wird größer) wird der Fehler immer kleiner. Der Vergleich von (6.12) mit (6.13) zeigt, daß die nach (6.13) berechneten D_x-Werte die untere Grenze der exakten Lösung darstellen.

Zur Berechnung von D_x wird jeweils für die Temperaturen, für die Leitfähigkeitsmeßwerte vorliegen, die Differenz zwischen dem durch die D_T-Ausgleichsfunktion gegebenen D_T-Wert und dem entsprechenden D_σ-Wert gebildet. Die so ermittelten Werte für D_x sind ebenfalls in der Abbildung (6.7) wiedergegeben.

Der Verlauf der Funktion $\ln(D_x(1/T))$ läßt sich, bis auf einen kleinen Bereich bei tiefen Temperaturen, sehr gut durch eine Ausgleichsgerade darstellen (Abb. 6.7). Bei Temperaturen unterhalb von 205°C weichen die D_x-Werte nach oben hin von dieser Geraden ab. Für Temperaturen oberhalb von 205°C gilt:

$$D_x = 127 \cdot \exp(-1.01\ eV/kT) \qquad (6.14)$$

Der exponentielle Verlauf des berechneten Diffusionskoeffizienten D_x rechtfertigt die Annahme, daß ein einziger, keinen Ladungstransport bewirkender Bewegungsmechanismus für den Unterschied zwischen Tracer- und Ladungsdiffusionskoeffizient verantwortlich ist. Dieser Mechanismus muß sich mit der Frenkel-Fehlordnung (Kapitel 2.1) des CuBr vereinbaren lassen. Die Fehlordnung erfolgt nach

$$Cu_{Cu}^{x} \leftrightharpoons (Cu_i V_{Cu})^{x} \tag{6.15}$$

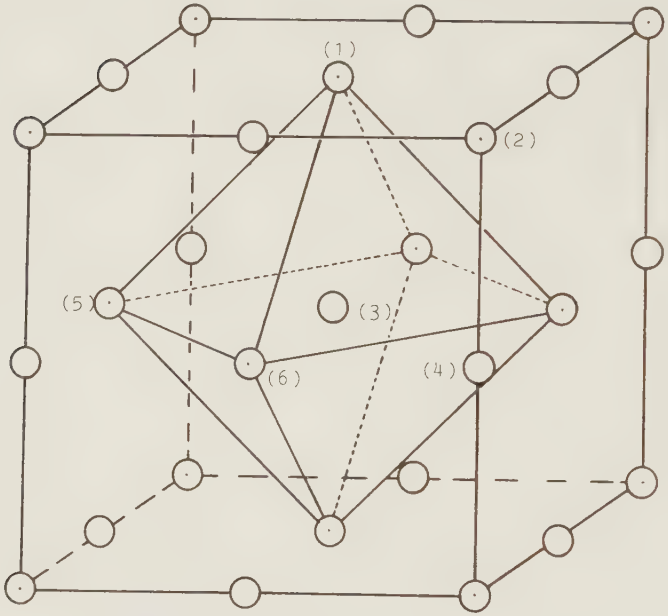
und

$$(Cu_i V_{Cu})^{x} \leftrightharpoons Cu_i^{\cdot} + V_{Cu}^{'} \tag{6.16}$$

Unter der Voraussetzung, daß ein Teil der nach Gleichung (6.15) entstandenen Paare aus Cu-Zwischengitterionen und Leerstellen nicht nach Gleichung (6.16) 'auseinanderdiffundiert', sondern assoziiert bleibt, ergeben sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten für den gesuchten Mechanismus.

1.) Der Komplex $(Cu_i V_{Cu})^{x}$ bewegt sich dadurch, daß Leerstelle und Zwischengitterteilchen mehr oder weniger gleichzeitig in ihren Teilgittern Platzwechsel in die gleiche Richtung vollziehen. In der Abbildung (6.8) entspricht, nachdem das Teilchen von seinem Platz (1) ins Zwischengitter (3) gewechselt ist, folgende Sprungsequenz einem solchen gemeinsamen Bewegungsschritt: Wechsel der Leerstelle von (1) nach (2) und Wechsel des Zwischengitterions von (3) nach (4).

Abb. 6.8: Ausschnitt aus dem Kationen-Teilgitter des γ-CuBr



Gitterplätze

Zwischengitterplätze

Dieser Vorschlag entspricht zwar einem ohne Ladungstransport ablaufenden Diffusionsmechanismus, der Prozeß ist aber wegen des geforderten 'gleichzeitigen' Ablaufs des Sprunges der Leerstelle und des Zwischengitterteilchens sehr unwahrscheinlich.
2.) Nachdem ein Kupferion von seinem Gitterplatz ins Zwischengitter gesprungen ist, bewegt sich die Leerstelle des Paares $(Cu_i V_{Cu})^x$ durch Platzwechsel mit Kupferionen, die auf normalen Gitterplätzen sitzen, aber nächste Nachbarn des Zwischengitterions sind. Dieses widerum macht keine Platzwechsel im Zwischengitter. Nach einigen Sprüngen der Leerstelle um das Zwischengitterion herum, 'rekombiniert' das Paar durch Sprung dieses Teilchens in die Leerstelle. Vom Sprung des Kupferions ins Zwischengitter (Gl. (6.15)) bis zum Rücksprung hat effektiv nur ein Platztausch zweier Kupferionen stattgefunden. Dieser Prozeß läßt sich anhand der Abbildung (6.8) zum Beispiel durch folgende Sprungsequenz darstellen:
a) Teilchen von (1) nach (3); b) Leerstelle von (1) nach (5), von (5) nach (6); c) Teilchen von (3) nach (6).
Dieser zweite Mechanismus entspricht dem Bewegungsprozeß, der auch für die in der Kernresonanz beobachtbare Kupferdiffusion im Silberbromid diskutiert wird (s. Kap. 6.1).

6.2.3 Interpretation von Kernresonanzmessungen an CuBr

Im folgenden Abschnitt sollen Informationen aus Kernresonanzmessungen zusammen mit den bisherigen Ergebnissen diskutiert werden.

Bei den durchgeführten Messungen (Hoeppener, 1980; Hamannn et al., 1981) wurde die Spin-Gitter-Relaxationsrate der Meßkerne ^{63}Cu und ^{81}Br in reinem und halogen-dotiertem CuBr bestimmt. Aus dem Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit τ_c eines diffundierenden Gitterfehlers ermitteln (z.B. Reif, 1955; Abragam, 1961; Ebert und Seifert, 1966; Becker et al., 1975).

Bei Messungen an ^{81}Br in Cl-dotierten CuBr-Proben läßt sich aus dem gegenüber einer undotierten Meßprobe unveränderten Verlauf der Relaxationszeit schließen, daß die Anionen nahezu unbeweglich auf ihren Gitterplätzen festsitzen. Dieses stimmt mit den Ergebnissen aus Messungen der Überführungszahlen und Kernresonanz-Breitlinienmessungen überein (Kapitel 2.1).

Messungen an ^{63}Cu zeigen bei Cl-dotierten Proben ein Maximum der Relaxationsrate, dessen Höhe der Dotierungskonzentration proportional ist. Dieses Maximum wird der Bewegung der Meßkerne relativ zu den fest eingebauten Fremd-Anionen zugeschrieben. Die Bewegung erfolgt aufgrund der Diffusion von thermischen Gitterfehlern und wird somit gleichermaßen die Tracerdiffusion mitverursachen. Ein Effekt in der elektrischen Leitfähigkeit wird dadurch aber nur dann zu beobachten sein, wenn der Bewe-

gungsprozeß auch Ladungstransport bewirkt.
Aus der Korrelationszeit τ_c für die Bewegung der Kupferionen läßt sich bei bekanntem Kernresonanz-Korrelationsfaktor f_K die mittlere Sprungfrequenz für den die Relaxation verursachenden Platzwechselprozeß berechnen. Daraus kann mit einer angenommenen mittleren Sprungweite r für diesen Platzwechsel und mit dem Tracer-Korrelationsfaktor f_T ein Diffusionskoeffizient $D_T(K)$ berechnet werden. Mit Gleichung (3.19) und

$$\frac{1}{\tau_c} = f_K(Cu) \cdot \nu(Cu) + f_K(Cl) \cdot \nu(Cl) \qquad (6.17)$$

ergibt sich mit $\nu(Cu) \gg \nu(Cl)$ und $f_K(Cu) = f_K$:

$$D_T(K) = \frac{r^2}{6\,\tau_c} \cdot \frac{f_T}{f_K} \qquad (6.18)$$

(In Gl. (6.17) sind $\nu(Cu)$ und $\nu(Cl)$ die mittleren Sprungfrequenzen der Kupferionen und der als Fehler in das Anionengitter eingebauten Chlorionen. $f_K(Cu)$ und $f_K(Cl)$ sind die KMR-Korrelationsfaktoren für den Bewegungsprozeß dieser Teilchen.)
Da eine Aussage über die Größe der beiden Korrelationsfaktoren f_T und f_K in Gleichung (6.18) erst dann möglich ist, wenn der Platzwechselmechanismus bekannt ist, sollen sie zunächst unberücksichtigt bleiben. Diese Näherung sollte bei der Berechnung des Diffusionskoeffizienten keinen großen Fehler verursachen, da für die wichtigsten Bewegungsmechanismen f_T und f_K ähnliche Werte haben (z.B. ist in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter für einen direkten Zwischengittermechanismus $f_T = f_K = 1$

und für einen Leerstellenmechanismus $f_T = 0.78$ und $f_K = 0.70$). Für die mittlere Sprungweite r gilt für einen Prozeß bei dem ein Kupfer-Ion von einem Gitterplatz auf einen der nächsten Plätze wechselt $r = a/\sqrt{2}$ (a = Gitterkonstante). Die gleiche Sprungweite liegt auch bei einem direkten Platzwechsel im Zwischengitter vor. Die mit dieser Sprungweite ohne Berücksichtigung der Korrelationsfaktoren ($f_T/f_K = 1$) berechneten Diffusionskoeffizienten sollen mit den Diffusionskoeffizienten aus Tracer- und Leitfähigkeitsmessungen verglichen werden. In der Abbildung (6.9) sind zunächst die Logarithmen der Kehrwerte der aus den Kernresonanzmessungen bestimmten Korrelationszeiten τ_c in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen. Es sind dies Ergebnisse von Messungen, die an 4 unterschiedlich stark CuCl-dotierten CuBr-Proben durchgeführt wurden. Oberhalb von 210°C liegen die ermittelten $\lg(1/\tau_c)$-Werte in guter Übereinstimmung auf einer Ausgleichsgeraden. Unterhalb dieser Temperatur weichen die Meßwerte nach oben hin von der Geraden ab. Es tritt gleichzeitig eine stärkere Streuung der Meßwerte auf. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden für die Meßpunkte oberhalb von 210°C läßt sich die scheinbare Aktivierungsenergie für den in der Kernresonanz beobachtbaren Teilchenplatzwechsel zu $E_a = 1.09$ eV bestimmen.

In der Abbildung (6.10) sind die nach Gleichung (6.18) mit $r = a/\sqrt{2}$ und $f_T = f_K = 1$ aus den Kernresonanzdaten berechneten Diffusionskoeffizienten $D_T(K)$ dargestellt. Der Verlauf von D_T und D_σ ist durch die Ausgleichsfunktionen gegeben, und der Verlauf von $D_x = D_T - D_\sigma$ ist durch die schon in der Abbildung (6.7)

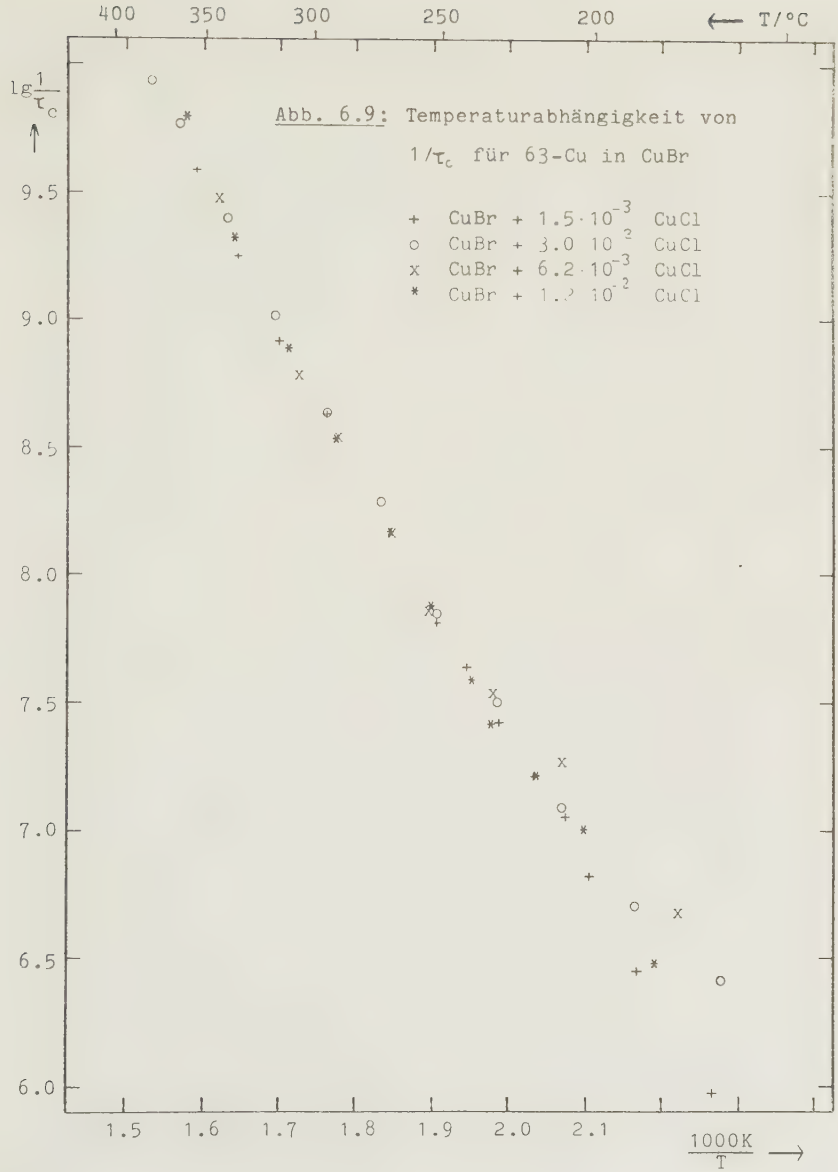


Abb. 6.9: Temperaturabhängigkeit von $1/\tau_c$ für 63-Cu in CuBr

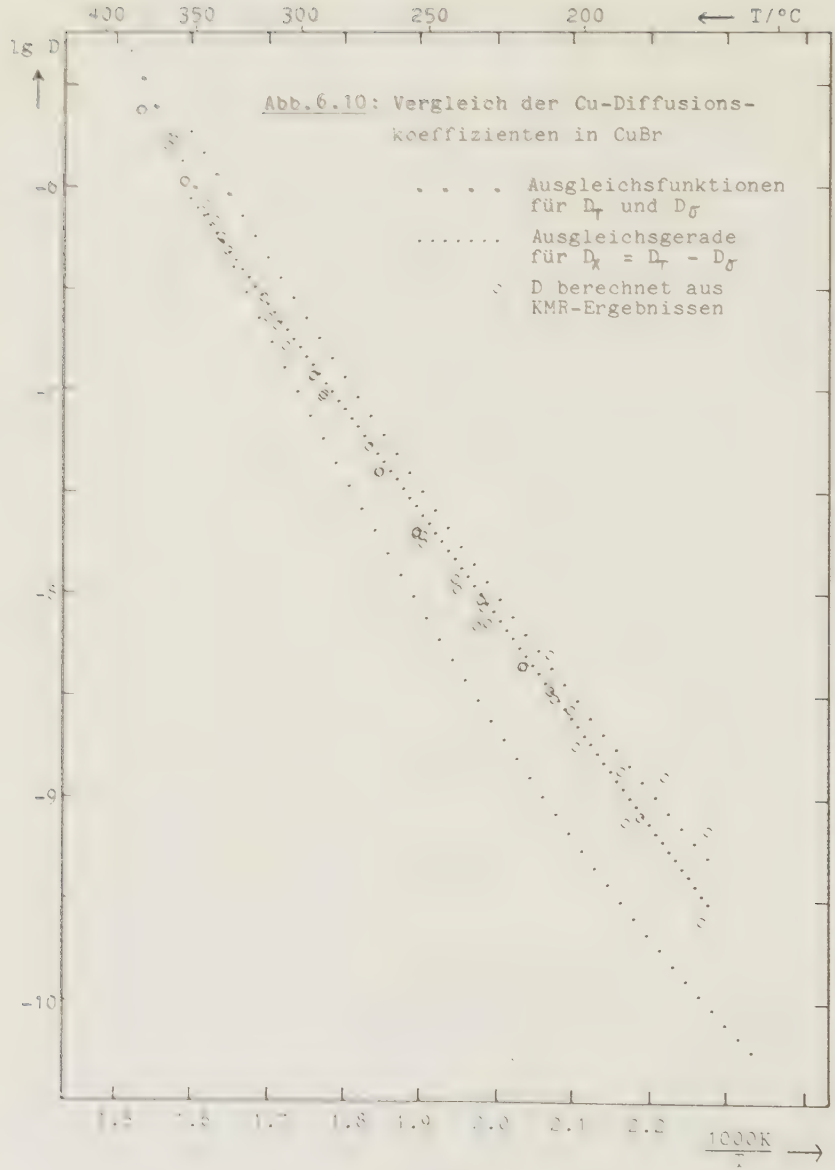


Abb.6.10: Vergleich der Cu-Diffusionskoeffizienten in CuBr

dargestellte Ausgleichsgerade angegeben. Die aus den $D_T(K)$- und D_x-Ausgleichsgeraden berechneten Aktivierungsenergien unterscheiden sich nur um 7 Prozent (E_K = 1.09 eV; E_x = 1.01 eV). Neben den schon erwähnten Näherungen bei der Berechnung von D_x ($H_R(i) = 1$ für alle Ladungstransport bewirkenden Prozesse) und $D_T(K)$ ($r = a/\sqrt{2}$; $f_T = f_K = 1$) gehen noch folgende vereinfachende Annahmen in die Berechnung mit ein:

1.) Die Auswertung der T_1-Messungen wurde unter Verwendung der Spektraldichtefunktion nach BPP (Bloembergen, Purcell und Pound, 1948) vorgenommen. Bei der Verwendung einer spezielleren Spektraldichte, in der auch Informationen über den Bewegungsprozeß enthalten sind (z.B. Torrey, 1953), würden sich die $1/\tau_c$-Werte geringfügig ändern.

2.) Für die Ermittlung der Teilchendichte N^+ (zur Berechnung von D_σ, Gleichung (6.10)) sowie für die Ermittlung der Sprungweite r (zur Berechnung von $D_T(K)$, Gleichung (6.18)) wurde für die Gitterkonstante a jeweils ein mittlerer Wert von 5.72 Å angenommen. Bei der Berechnung von N^+ geht a in der dritten und bei der Berechnung von r in der zweiten Potenz in das Ergebnis ein. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von a (a = 5.69 Å bei 26°C und a = 5.73 Å bei 350°C), so ergeben sich Abweichungen von weniger als 1 Prozent.

Es muß bei dem Vergleich der Differenz aus Tracer- und Ladungsdiffusionskoeffizient mit den aus Kernresonanzdaten berechneten Diffusionskoeffizienten aber auch berücksichtigt werden, daß die Ergebnisse der T_1-Messungen mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet sind als die ermittelten D_T- und D_σ-Werte.

Die mittlere Streuung der $D_T(K)$-Werte ist so groß, daß im Rahmen der KMR-Meßgenauigkeit eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Absolutwerte für $D_T(K)$ und D_x festgestellt werden kann. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß der Diffusionsprozeß, der die Differenz zwischen Tracer- und Ladungsdiffusionskoeffizient ausmacht, mit dem Bewegungsprozeß identisch ist, der das in der Kernresonanz beobachtete Relaxationsmaximum verursacht.

Die Ergebnisse der drei verschiedenen Meßmethoden ergeben für die Cu-Selbstdiffusion im CuBr folgendes Bild: Die Diffusion der Cu^+-Ionen wird durch die Bewegung verschiedener Gitterfehler bewirkt. Diese Fehler sind Cu-Zwischengitterionen, Leerstellen im Cu-Teilgitter und gitterneutrale Assoziate zwischen den genannten Defekten. Bei tiefer Temperatur (170°C) erfolgt der größte Anteil an der Diffusion (84%) durch diese Assoziate. Mit steigender Temperatur wächst der Beitrag durch die beiden anderen Fehler, wobei die beweglicheren Zwischengitterionen den größeren Anteil ausmachen. Bei 340°C erfolgt 1/3 der Kupferdiffusion über nicht assoziierte Leerstellen und Zwischengitterionen.

6.2.4 Zusammenfassung

Der Verlauf des Tracerdiffusionskoeffizienten D_T von ^{64}Cu in γ-CuBr läßt sich in der Darstellung $lg(D_T) = f(1/T)$ nicht durch eine Ausgleichsgerade, aber sehr gut durch ein Polynom zweiten Grades beschreiben. Das Gleiche gilt für den Verlauf des aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Ladungsdiffusionskoeffizienten D_σ. In beiden Fällen ist deshalb die Angabe einer Aktivierungsenergie, die eindeutig nur einem einzigen Bewegungsprozeß zugeordnet werden kann, nicht möglich. Es lassen sich lediglich jeweils Mittelwerte für die scheinbaren Aktivierungsenergien im Bereich hoher und tiefer Temperaturen angeben. Für D_T gilt: $E_a = 1.16$ eV für $T > 260$°C und $E_a = 0.94$ eV für $T < 230$°C.
Für D_σ ergibt sich: $E_a = 1.56$ eV für $T > 305$°C und $E_a = 0.96$ eV für $T < 200$°C.
Eine Tracermessung unter Br_2-Atmosphäre bei tiefer Temperatur ergibt keine Änderung des Diffusionskoeffizienten gegenüber einer unter gleichen Bedingungen durchgeführten Messung ohne Br_2-Zugabe. Eine der möglichen Erklärungen für dieses Ergebnis ist die Annahme, daß die Fehler, deren Konzentrationen geändert wurden (Leerstelle und Zwischengitterteilchen), unter den vorliegenden Bedingungen nur einen kleinen Teil der Tracerdiffusion bewirken.
Da D_T im gesamten Temperaturbereich deutlich größer ist als D_σ, kann man darauf schließen, daß im Tracerdiffusionskoeffizienten überwiegend der Beitrag eines Bewegungsprozesses enthalten ist, der keinen Ladungstransport bewirkt. Es werden zwei Mechanismen

für diesen Prozeß vorgeschlagen, die die Forderung einer Diffusion ohne Ladungstransport erfüllen. Dabei ist allerdings nur der zweite Prozeß, bei dem ein ins Zwischengitter gesprungenes Teilchen auf den Gitterplatz zurückkehrt, den die assoziierte Leerstelle nach einigen Platzwechseln eingenommen hat, wahrscheinlich. Aus Ergebnissen von T_1-Kernresonanzmessungen lassen sich ebenfalls Diffusionskoeffizienten für den die Relaxation verursachenden Teilchensprungprozeß berechnen. Diese stimmen im Rahmen der KMR-Meßgenauigkeit mit der Differenz aus Tracer- und Ladungsdiffusionskoeffizient überein. Daraus kann geschlossen werden, daß die Kernspin-Relaxation durch den oben genannten Bewegungsprozeß eines assoziierten Zwischengitterteilchen-Leerstellen-Paares bestimmt wird. Für die scheinbare Aktivierungsenergie dieses Prozesses ergeben die KMR-Messungen einen Wert von E_a = 1.09 eV. Aus der Auswertung der Leitfähigkeits- und Tracerdiffusionsmessungen ergibt sich für diesen Prozeß: E_a = 1.01 eV.

6.3 Diffusion von Kupfer in Lithiumbromid

6.3.1 Ergebnisse der Tracermessungen

Der Diffusionskoeffizient von ^{64}Cu in LiBr wurde im Temperaturbereich von 202 bis 433°C bestimmt. Es wurden Messungen an reinen und Cu-dotierten Einkristallen durchgeführt. Vor der Diskussion der Ergebnisse dieser Messungen sollen zunächst die Resultate einiger Vorversuche dargestellt werden.

6.3.1.1 Einfluß der Oberflächendiffusion

Es ist bekannt, daß bei kleinen Volumendiffusionskoeffizienten Beiträge durch Oberflächendiffusion einen merklichen Anteil am Gesamttransport haben können (z.B. Süptitz, 1964a). Diese störenden Beiträge wurden bei den Diffusionsmessungen dieser Arbeit durch Entfernen der Oberflächenschicht der Meßproben ausgeschaltet (s. Kap. 5.3.). Da die Diffusionskoeffizienten von Cu in LiBr innerhalb der drei behandelten Systeme die kleinsten Werte haben, kann die Notwendigkeit dieser Maßnahme hierbei am eindrucksvollsten gezeigt werden.
In den Abbildungen (6.11) und (6.12) sind die Diffusionsprofile von Messungen bei 250.6 und 301.5°C dargestellt, bei denen kein Abtragen der Oberfläche erfolgte. Ein Transport des CuBr über die Gasphase kann bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden

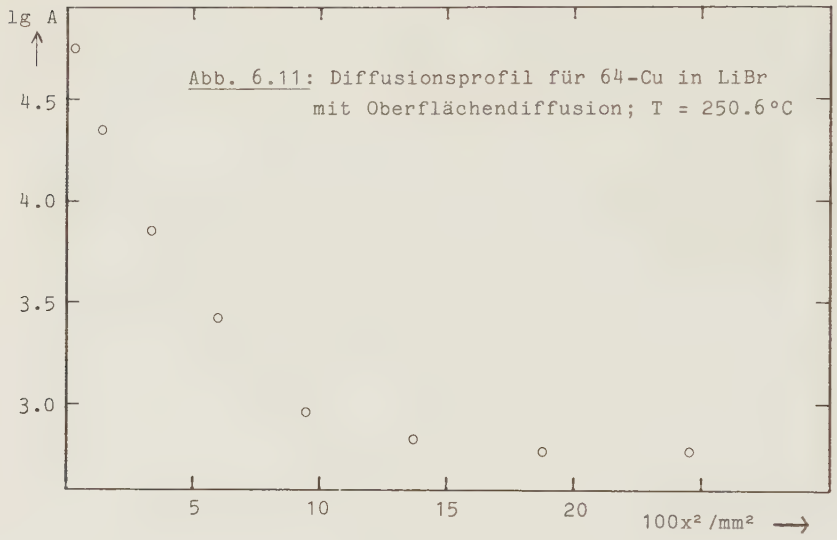


Abb. 6.11: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr mit Oberflächendiffusion; T = 250.6 °C

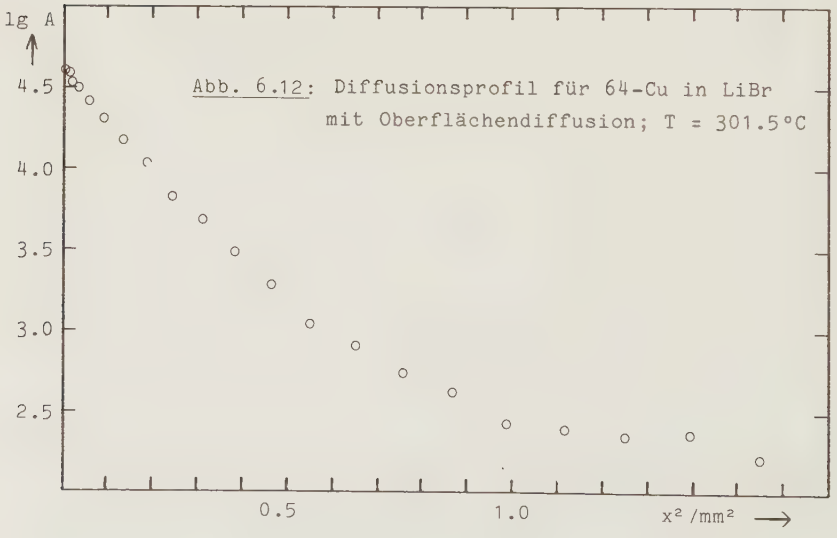


Abb. 6.12: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr mit Oberflächendiffusion; T = 301.5 °C

(s. auch Süptitz). Bei 250.6°C ist der Beitrag der Diffusion über die Oberfläche so groß, daß schon nach einer sehr kurzen Diffusionsstrecke ein Abweichen der Meßpunkte vom linearen Bereich stattfindet. Bei 301.5°C ist der Verlauf qualitativ gleich. Der lineare Bereich ist aber wesentlich größer, so daß eine ausreichende Zahl von Punkten vorliegt, um diese Messung nach der Anfangssteigung auszuwerten. Daß die in den Abbildungen (6.11) und (6.12) dargestellten Diffusionsprofile den typischen Verlauf beim Vorliegen von Oberflächendiffusion zeigen, läßt sich deutlich anhand von autoradiographischen Aufnahmen der Kristallstirnflächen beweisen. Nach dem Abtragen einer Anzahl von Schichten ist bei diesen Aufnahmen eine deutlich stärkere Schwärzung des Kristallrandes gegenüber der restlichen Oberfläche zu erkennen. Die Anzahl an Schichten, die abgetragen werden müssen, bis eine ungleichmäßige Tracerverteilung auf der Kristalloberfläche zu erkennen ist, entspricht jeweils ungefähr der Stelle an der Ortskoordinate im Diffusionsprofil, von der ab ein Abknicken vom linearen Verlauf festgestellt werden kann. Als Beispiel sind in der Abbildung (6.13) Aufnahmen der Stirnfläche des Kristalls dargestellt, mit dem das Diffusionsexperiment bei 250.6°C durchgeführt wurde. Die erste Aufnahme (a) wurde vor Beginn des Schneidens angefertigt und zeigt eine gleichmäßige Verteilung des Tracers auf der Probenoberfläche. Die Aufnahmen (b) und (c) wurden nach Abtragen von 30 und 60 Schichten von 6.24 µm Stärke angefertigt. Diese Positionen entsprechen ungefähr denen des 3. und 6. Meßpunktes in der Abbildung (6.11). Bei (b) ist ebenfalls noch eine

gleichmäßige Tracerverteilung zu erkennen, während bei c) die Aktivität ausschließlich von der Oberfläche der Probe ausgeht.

Abb. 6.13: Autoradiographische Aufnahmen einer Proben-stirnfläche (ohne Abdrehen), T= 250.6°C

a) Vor dem Schneiden

b) Nach 30 Schnitten a 6.2- µm

c) Nach 60

6.3.1.2 Diffusion von unoxidiertem Kupfer in LiBr

Das Aufbringen des Tracers als Cu-Metall wurde ursprünglich deshalb vorgenommen, um durch den Zeitpunkt der Br_2-Zugabe und der dann augenblicklich erfolgenden Reaktion des Cu zu CuBr (s. Kap. 5.3) einen definierten Startpunkt für die Diffusion zu erhalten und somit eine Aufheizkorrektur zu umgehen. Es stellte sich aber heraus, daß bei höheren Temperaturen eine Diffusion des Kupfers erfolgte, ohne daß eine Umsetzung zu CuBr durchgeführt worden war. Der Umstand, daß auf die Oberfläche von Alkalihalogeniden aufgebrachtes metallisches Kupfer in diese ein-

diffundiert, ohne daß es vorher zum entsprechenden Halogenid umgesetzt wurde, ist schon bei der Durchführung von Diffusionsmessungen ausgenutzt worden (Chan und Van Sciver, 1975). Eine Erklärung für dieses Verhalten wird allerdings nicht gegeben. Um dies im vorliegenden Fall näher zu untersuchen, wurden bei 3 Temperaturen (296.4, 352.2 und 428°C) Diffusionsexperimente durchgeführt, bei denen die aufgedampfte Cu-Schicht nicht bromiert wurde. In den Abbildungen (6.14), (6.15) und (6.16) sind die aus diesen Messungen resultierenden Diffusionsprofile dargestellt. Die Temperzeiten betrugen bei allen Messungen ca. 20 Minuten. Bei 296.4 °C verbleibt der größte Teil des Kupfers (ca. 85%) auf der Oberfläche. Auch optisch ist bei diesem Versuch keine Veränderung festzustellen. Das Aussehen der Kupferschicht hat sich durch das Tempern nicht verändert. Das Profil des eindiffundierten Tracers verläuft insgesamt stark gekrümmt, so daß keine Auswertung möglich ist. Bei der Messung bei 352°C scheint die Cu-Schicht durch das Tempern ebenfalls keine Veränderung erfahren zu haben. Das Diffusionsprofil zeigt, daß ein Teil des Tracers (ca. 50%) auf der Oberfläche der Probe verblieben ist. Nach einem schmalen Bereich, in dem das Profil gekrümmt ist, ergibt sich allerdings ein linearer Verlauf. Aus der Steigung dieses linearen Bereiches ergibt sich mit der Temperzeit, unter Berücksichtigung einer Aufheizkorrektur (s. Kap. 5.4), ein Diffusionskoeffizient, der mit dem später bestimmten Wert für die Cu^+-Diffusion bei dieser Temperatur übereinstimmt. Das für die Messung mit der höchsten Temperatur (428°C) erhaltene Profil unterscheidet sich nicht von dem Ergebnis der Mes-

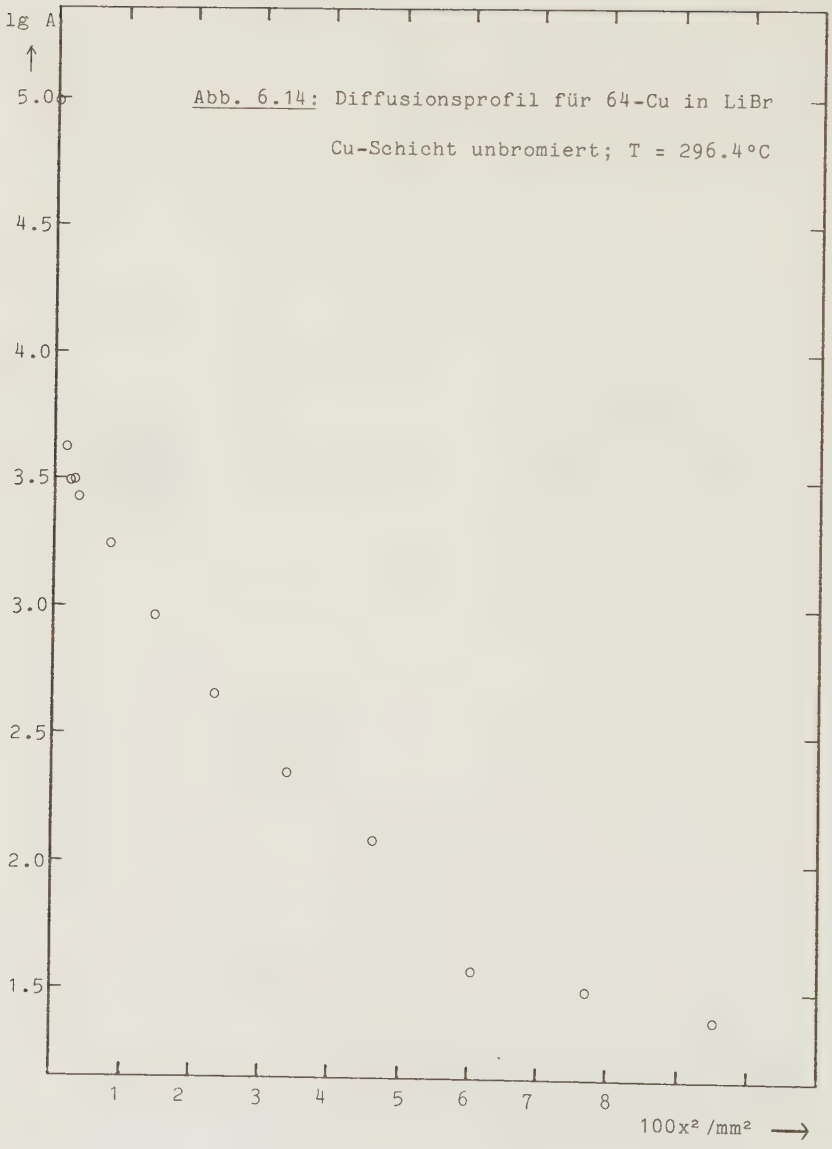


Abb. 6.14: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr

Cu-Schicht unbromiert; T = 296.4°C

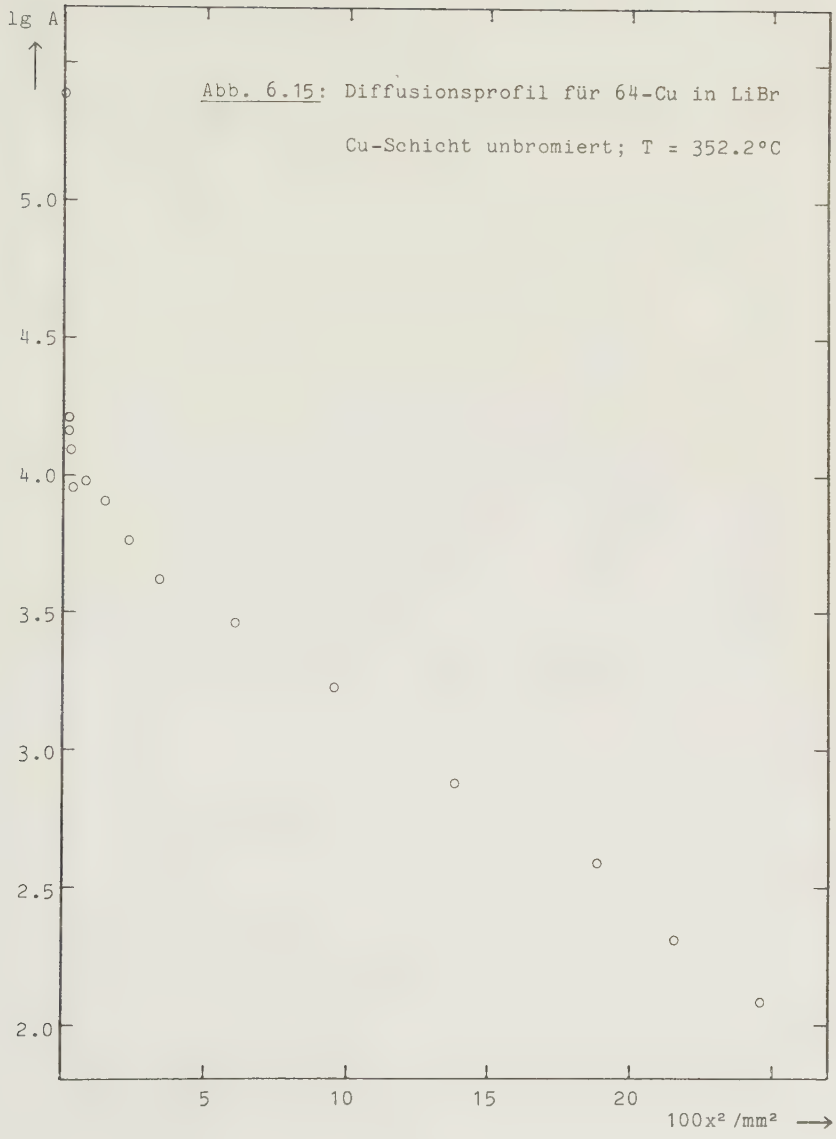


Abb. 6.15: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr

Cu-Schicht unbromiert; T = 352.2°C

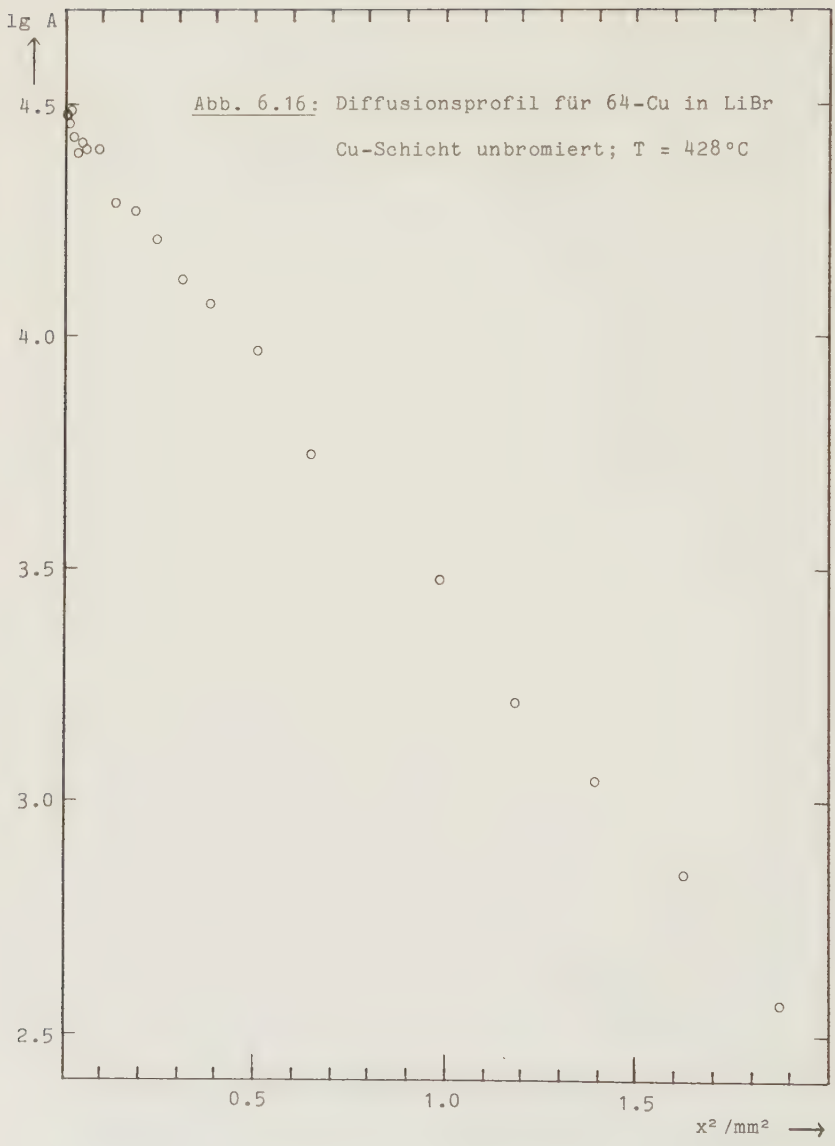


Abb. 6.16: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr
Cu-Schicht unbromiert; T = 428 °C

sung, die bei ähnlicher Temperatur mit bromierter Cu-Schicht durchgeführt wurde. Die gesamte Menge des aufgedampften Kupfers ist in den Kristall hineindiffundiert. Der ermittelte Wert für den Diffusionskoeffizienten ist gleich dem Wert für die Cu^+-Diffusion. Die Ergebnisse der drei Messungen zeigen, daß mit steigender Temperatur ein immer größerer Teil des Cu-Metalls wie Cu^+ in das LiBr eindiffundiert. Dies läßt sich erklären, wenn man eine Reaktion von Cu zu Cu^+ annimmt, die bei tiefer Temperatur langsamer und bei hoher Temperatur schneller verläuft, als das entstehende Cu^+ durch die Diffusion transportiert wird. Um das Problem einer bei höheren Temperaturen stattfindenden unkontrollierten Diffusion auszuschalten, wurde bei den Messungen mit Diffusionstemperaturen oberhalb von 250°C die Cu-Schicht während des Aufheizens (bei ca. 250°C) bromiert. Die dann stattfindende Diffusion der gesamten Kupfermenge wurde durch eine Aufheizkorrektur berücksichtigt (s. auch Kap. 5.4.2).

6.3.1.3 Diffusionskoeffizienten in undotiertem LiBr

Die Werte des Diffusionskoeffizienten wurden bei 10 verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie liegen zwischen $3.55 \cdot 10^{-10}$ (201.8°C) und $7.38 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s (433.2°C). Als Beispiele sind die Diffusionsprofile dieser beiden Messungen in den Abbildungen (6.17) und (6.18) dargestellt. Die Abbildung (6.19) zeigt den Verlauf des Diffusionskoeffizienten in der üblichen Arrhenius-

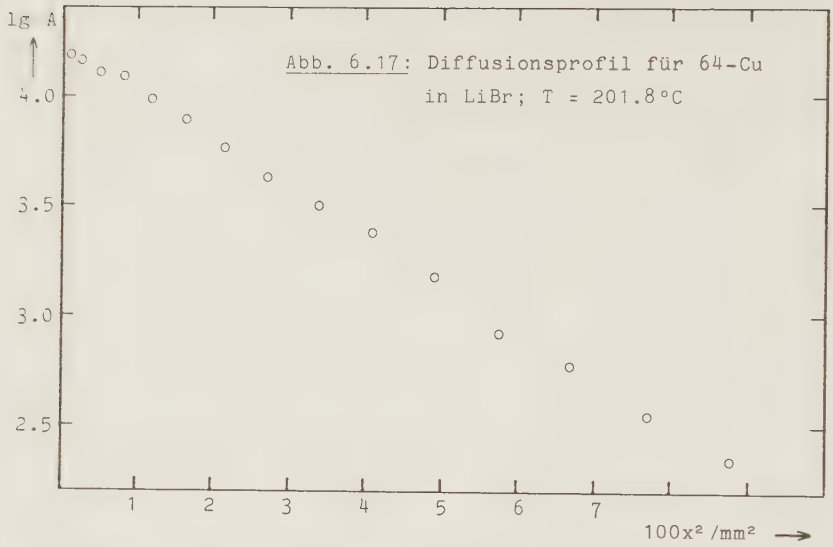


Abb. 6.17: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr; T = 201.8 °C

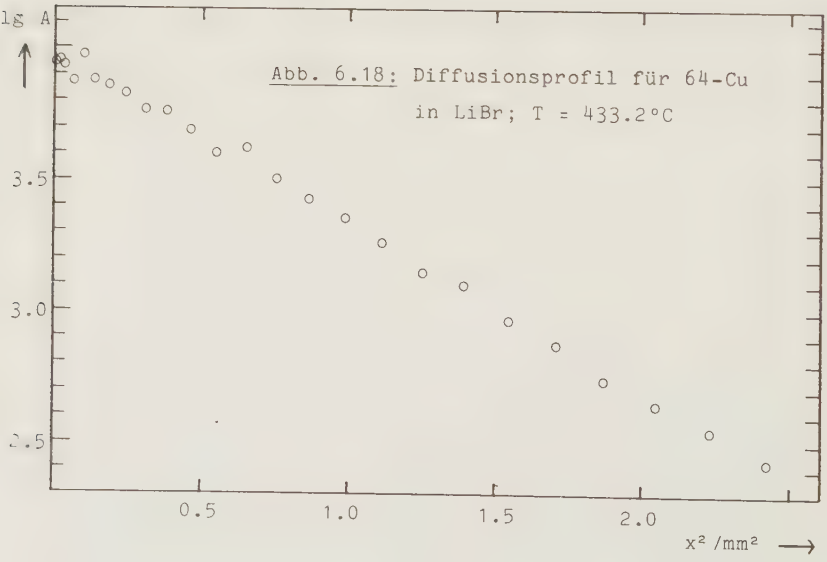


Abb. 6.18: Diffusionsprofil für 64-Cu in LiBr; T = 433.2 °C

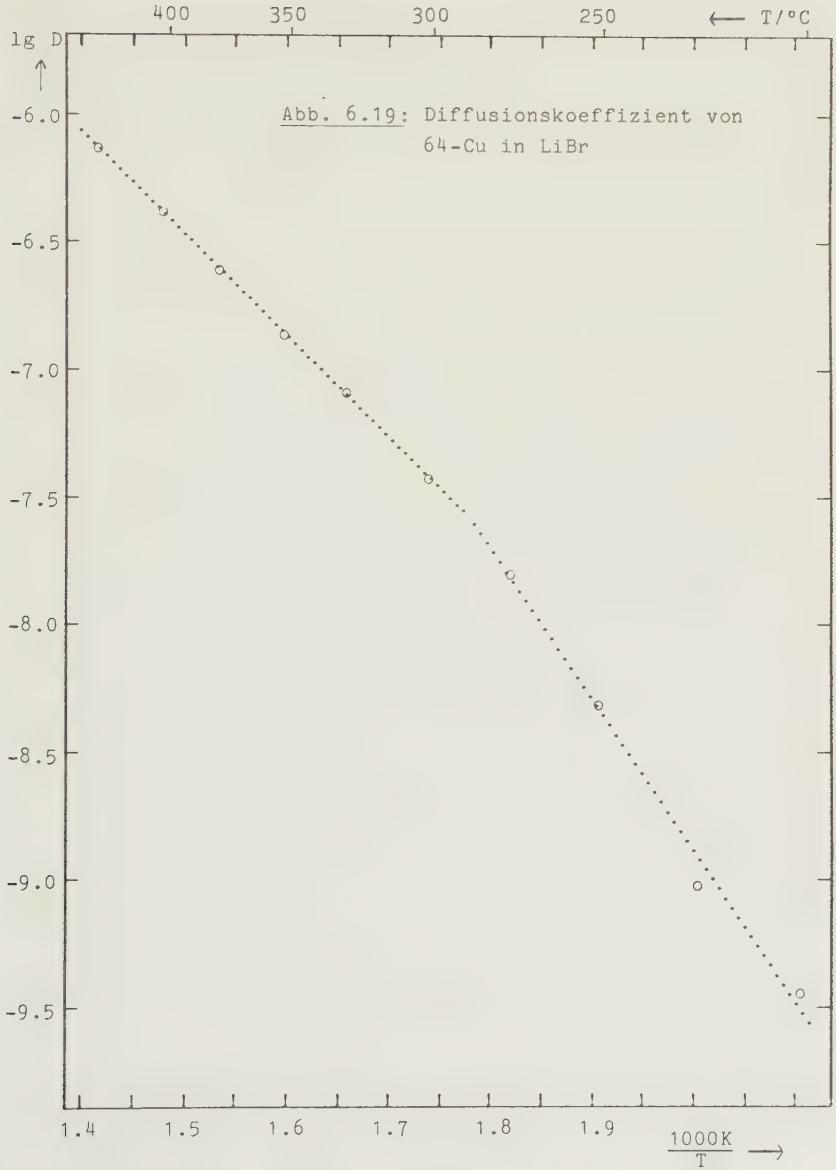


Abb. 6.19: Diffusionskoeffizient von 64-Cu in LiBr

Darstellung. Die Meßwerte sind im Anhang in der Tabelle (5) angegeben. Bei Temperaturen über 300°C (Eigenfehlordnungsbereich) liegen alle Meßwerte sehr genau auf einer Geraden. Für den Diffusionskoeffizienten gilt zwischen 300 und 433°C:

$$D = 0.328 \cdot \exp(-0.79\ eV/kT) \quad cm^2 \cdot s^{-1} \qquad (6.19)$$

Die Messungen unterhalb 300°C ergeben Diffusionskoeffizienten, die zu niedrigeren Werten von der extrapolierten Eigenfehlordnungsgeraden abweichen. Die Meßpunkte in diesem Bereich liegen nicht exakt auf einer Geraden. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß die Meßproben für die Versuche bei diesen Temperaturen nicht alle aus der gleichen Herstellungscharge stammen. Die Werte für den Diffusionskoeffizienten scheinen also bei tieferen Temperaturen (Fremdfehlordnungsbereich) von der Vorbehandlung (Reinheit!) der Kristalle abzuhängen. Für eine Ausgleichsgerade durch diese Meßpunkte gilt ($T < 300°C$):

$$D = 952 \cdot \exp(-1.18\ eV/kT) \quad cm^2 \cdot s^{-1} \qquad (6.20)$$

6.3.1.4 Diffusionskoeffizienten in Cu-dotiertem LiBr

Die Ergebnisse der Tracerdiffusionsmessungen werden in den Abschnitten (6.3.2) und (6.3.3) mit Ergebnissen aus Kernresonanzmessungen verglichen. Da bei solchen Messungen die LiBr-Proben

mit CuBr dotiert sein müssen, wurde geprüft, ob eine Dotierung Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit hat. Sollte sich herausstellen, daß bei einer für die Durchführung von Kernresonanzmessungen notwendigen Dotierung der Tracerdiffusionskoeffizient einen anderen Wert hat als bei einer reinen LiBr-Probe, dann wäre ein Vergleich der mit den beiden verschiedenen Meßmethoden bestimmten Diffusionskoeffizienten oder Sprungfrequenzen nicht ohne weiteres möglich.

Bei den KMR-Messungen wurden Dotierungen mit einem Cu-Molenbruch bis zu $1.4 \cdot 10^{-4}$ verwendet. Für die Tracermessungen wurden zwei aus einem dotierten Roheinkristall (s. Kap. 2.3.4) gefertigte Meßproben benutzt. Der Molenbruch an Cu in diesen Proben wurde durch AAS-Analysen zu $1.2 \cdot 10^{-3}$ und $1.6 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Die Diffusionsmessungen wurden mit beiden Kristallen bei 352°C durchgeführt. Diese Temperatur liegt unterhalb der Temperaturen für die T_1-Kupfermaxima der KMR-Messungen (373°C bei 15 MHz und 431°C bei 60.3 MHz).

Die sich aus beiden Messungen ergebenden Werte für den Diffusionskoeffizienten sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich und unterscheiden sich nicht von dem Wert, der bei der gleichen Temperatur mit einem undotierten Kristall gemessen wurde.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß die bei den KMR-Messungen verwendeten CuBr-Dotierungen unter den vorliegenden Bedingungen keinen Einfluß auf den Diffusionskoeffizienten haben. Somit können die Ergebnisse aus Tracer- und KMR-Messungen, obwohl einmal an reinen und zum anderen an dotierten Proben durchgeführt, miteinander verglichen werden.

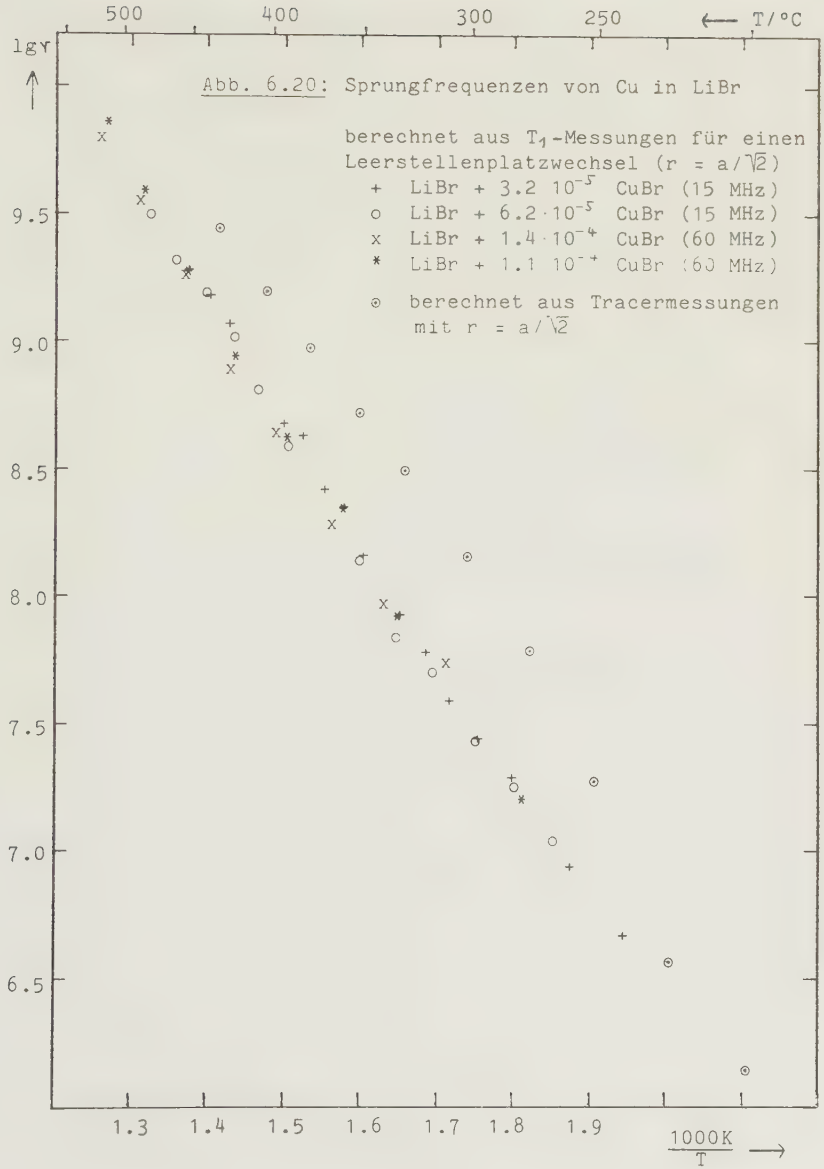
6.3.2 Vergleich mit Ergebnissen aus KMR-Messungen

Bei den schon erwähnten KMR-Messungen wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^{81}Br in CuBr-dotierten LiBr-Proben bestimmt (Hamann und Richtering, 1982). Es liegen die Ergebnisse von Messungen an vier verschieden stark dotierten Proben vor. Je zwei Messungen wurden bei 15 MHz und 60.3 MHz durchgeführt. Aus der Auswertung mit einer Spektraldichte nach Torrey (1953) ergibt sich die Korrelationszeit τ_c für die Bewegung der Cu^+-Ionen als Funktion der Temperatur. Durch Annahme eines Platzwechselmodells für diese Bewegung kann mit dem dafür geltenden Kernresonanzkorrelationsfaktor f_K die mittlere Sprungfrequenz der Teilchen berechnet werden.

Für den Vergleich der Ergebnisse beider Meßmethoden wird als Modell für die Kupferbewegung zunächst ein Platzwechsel über Gitterleerstellen durch die auf Li-Plätzen eingebauten Cu^+-Ionen angenommen. Dieses Bewegungsmodell ist im vorliegenden Fall naheliegend, da LiBr Schottky-fehlgeordnet ist (Haven, 1950; Reininghaus, 1980).

Die sich mit dem Kernresonanzkorrelationsfaktor für diesen Prozess ($f_K = 0.70$) aus den T_1-Messungen ergebenden Sprungfrequenzen sind in der Abbildung (6.20) in einer Arrhenius-Darstellung wiedergegeben. Für eine Ausgleichsgerade durch die Werte aller vier Messungen gilt:

$$\nu = 6.1 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-0.94 \text{ eV}/kT) \quad s^{-1} \qquad (6.21)$$


500
400
300
250
← T/°C
lgγ
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
1.3
1.4
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
1000K / T
Abb. 6.20: Sprungfrequenzen von Cu in LiBr
berechnet aus T1-Messungen für einen Leerstellenplatzwechsel (r = a/√2)
+ LiBr + 3.2 10⁻⁵ CuBr (15 MHz)
o LiBr + 6.2·10⁻⁵ CuBr (15 MHz)
x LiBr + 1.4·10⁻⁴ CuBr (60 MHz)
* LiBr + 1.1 10⁻⁴ CuBr (60 MHz)
⊙ berechnet aus Tracermessungen mit r = a/√2

Es ist allerdings auch möglich, die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz durch zwei Aktivierungsenergien zu beschreiben (Hamann, 1982). Die bis zu tieferen Temperaturen ausgewerteten 15 MHz-Messungen zeigen eine Verschiebung der Meßwerte unterhalb 300°C zu höheren Sprungfrequenzen, als sie sich aus der Extrapolation einer Ausgleichsgeraden durch die oberhalb dieser Temperatur liegenden Meßwerte ergeben würden. Berücksichtigt man dies, so erhält man für Temperaturen oberhalb 300°C

$$\nu = 9.7 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-0.97 \text{ eV}/kT) \quad s^{-1} \qquad (6.22)$$

und für Temperaturen unterhalb 300°C

$$\nu = 3.05 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-0.80 \text{ eV}/kT) \quad s^{-1} \qquad (6.23)$$

Aus den Tracerdiffusionskoeffizienten können nach Gleichung (3.19) ebenfalls Sprungfrequenzen berechnet werden. Diese, mit $r = a/\sqrt{2}$ und $f_T = 0.78$ für einen Leerstellenplatzwechsel erhaltenen Sprungfrequenzen, sind ebenfalls in der Abbildung (6.20) dargestellt. Bei der Berechnung wurde die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten berücksichtigt (Wyckoff, 1965).
Im Eigenfehlordnungsbereich ($T > 300°C$) ist ν_T bei tiefen Temperaturen ca. 4 mal so groß und bei hohen Temperaturen ca. 2.5 mal so groß wie ν_K. Berechnet man die Sprungfrequenzen ν_T und ν_K für den Fall eines direkten Zwischengitterplatzwechsels mit $f_T = f_K = 1$ und $r = a/2$, so verdoppelt sich das Verhältnis ν_T/ν_K im Vergleich zu dem Ergebnis für das Leerstellenmodell.

6.3.3 Modellvorschlag für die Kupferdiffusion

Die in der Abbildung (6.20) dargestellten Sprungfrequenzen wurden mit der Annahme berechnet, daß mit beiden Untersuchungsmethoden ausschließlich das Resultat eines bestimmten Bewegungsprozesses gemessen wird. Die Unterschiede zwischen den erhaltenen Ergebnissen zeigen jedoch, daß diese Annahme nicht richtig ist. Da sich aus den Tracermessungen größere Sprungfrequenzen ergeben als aus den T_1-Messungen, kann man davon ausgehen, daß mit der Tracerdiffusion ein Beitrag zum Transport des Kupfers gemessen wird, der mit der Kernresonanz nicht erfaßt wird. Ein solcher zusätzlicher Beitrag zur Diffusion kann durch Kupferionen erfolgen, die nicht auf Li-Gitterplätzen, sondern im Zwischengitter eingebaut sind. Der Einbau von Cu^+-Ionen auf normale Li-Gitterplätze erfolgt nach

$$(CuBr) \leftrightharpoons Cu_{Li}^{x} + Br_{Br}^{x} \tag{6.24}$$

und der Einbau ins Zwischengitter nach

$$Cu_{Li}^{x} \leftrightharpoons Cu_{i}^{\cdot} + V_{Li}^{'} \tag{6.25}$$

mit

$$K_F = \frac{[Cu_i^{\cdot}] \cdot [V_{Li}^{'}]}{[Cu_{Li}^{x}]} \tag{6.26}$$

Durch den Einbau von Cu^+-Ionen ins Zwischengitter wird eine

gleich große Anzahl von Li-Leerstellen erzeugt. Diese Leerstellen lassen sich durch KMR-Messungen nachweisen (Hamann und Richtering, 1982). Bei Messungen an einer mit $1.3 \cdot 10^{-3}$ CuBr dotierten LiBr-Probe wurde bei 87°C ein Relaxationsmaximum festgestellt, das bei reinen Meßproben nicht zu beobachten ist und eindeutig der Lückenbewegung zugeordnet werden kann. Aus dem Vergleich mit Messungen, die an $MgBr_2$-dotierten Proben durchgeführt wurden, bei denen die Leerstellenkonzentration durch den Einbau des Mg^{++} nach

$$(MgBr_2) \leftrightharpoons Mg^{\cdot}_{Li} + 2\ Br^{X}_{Br} \qquad (6.27)$$

vorgegeben ist (Haven, 1950; Fink, 1977; Reininghaus, 1980), kann der Anteil **v** an Cu-Zwischengitterteilchen bestimmt werden. Bei 87°C ergibt sich für v ein Wert von etwa $4 \cdot 10^{-3}$.
Für das Modell der Cu-Diffusion in LiBr, das sowohl Platzwechsel im Gitter als auch im Zwischengitter berücksichtigt, sollen folgende Annahmen gelten:

1. Ein geringer Anteil v der auf normale Li-Plätze eingebauten Cu^{+}-Ionen besetzt Zwischengitterplätze.
2. Die mittlere Platzwechselwahrscheinlichkeit dieser Zwischengitterteilchen ist wesentlich größer als die der Teilchen auf Gitterplätzen.
3. Zwischen den auf den unterschiedlichen Plätzen eingebauten Cu^{+}-Ionen findet ein schneller Austausch statt.

Unter diesen Voraussetzungen wird die Kupferdiffusion durch die Platzwechsel der Cu-Gitter- und der Cu-Zwischengitterteilchen

bewirkt. Für den Diffusionskoeffizienten D_T gilt dann:

$$D_T = v \cdot D_i + (1-v) \cdot D_g \tag{6.28}$$

mit

$$v = \frac{[Cu_i^\bullet]}{[Cu]_o} \tag{6.29}$$

Mit Gleichung (3.19) erhält man

$$D_T = \frac{v}{6} \cdot \nu_i \cdot r_i^2 \cdot f_i + \frac{(1-v)}{6} \cdot \nu_g \cdot r_g^2 \cdot f_g \tag{6.30}$$

D_g und D_i sind dabei die Diffusionskoeffizienten für die Bewegung der Cu-Teilchen auf Gitterplätzen und im Zwischengitter, ν_g und ν_i die entsprechenden Sprungfrequenzen und f_g und f_i die Tracerkorrelationsfaktoren für diese Prozesse. $[Cu]_o$ ist der Kupfermolenbruch, der sich aus der Einwaagekonzentration ergibt. Für die Sprungweiten gilt: $r_g = a/\sqrt{2}$; $r_i = a/2$. Mit $l = a/2$ und $f_i = 1$ ergibt sich aus Gleichung (6.30)

$$D_T = \frac{l^2}{6} \cdot (v \cdot \nu_i + (1-v) \cdot 2 \cdot \nu_g \cdot f_g) \tag{6.31}$$

Unter der Voraussetzung, daß der Cu-Anteil im Zwischengitter sehr klein ist ($v \ll 1$), vereinfacht sich Gleichung (6.31) zu

$$D_T = \frac{l^2}{6} \cdot (v\ \nu_i + 2 \cdot \nu_g \cdot f_g) = \frac{l^2}{6} \cdot \nu^* \tag{6.32}$$

Aus den Ergebnissen der Tracermessungen kann also eine Sprungfrequenz $\nu^* = v \cdot \nu_i + 2 \cdot \nu_g \cdot f_g$ berechnet werden.
Durch die T_1-Messungen lassen sich nur die Platzwechsel der Cu-Teilchen auf Gitterplätzen erfassen, da die Konzentration der Zwischengitterteilchen zu gering ist. Die Auswertung dieser Messungen ergibt also ν_g. Für den Korrelationsfaktor f_g wird der Wert für einen einfachen Platzwechsel über Leerstellen angenommen ($f_g = 0.78$). Dieser Wert entspricht nicht dem richtigen Wert für f_g, weil der in der Kernresonanz beobachtbare Platzwechsel der Cu-Ionen deutlich schneller verläuft als der Platzwechsel der Wirtskationen (Richtering et al., 1976; Becker, 1978) und deshalb nicht ausschließlich durch einen einfachen Leerstellenmechanismus stattfinden kann. Von Becker wird die schnellere Bewegung der Cu-Ionen gegenüber den Li-Ionen durch die Annahme von Assoziationserscheinungen zwischen Cu-Ionen und Leerstellen gedeutet.
Die Annahme $f_g = 0.78$ ist somit eine erste Näherung für den Wert des Korrelationsfaktors. Das Produkt $v \cdot \nu_i$ kann damit nach

$$v \cdot \nu_i = \nu^* - 2 \cdot \nu_g \cdot f_g \qquad (6.33)$$

berechnet werden. Aus den Tracer- und KMR-Messungen ergeben sich somit 10 Werte für $v \cdot \nu_i$. ν_g wurde für die durch die Tracermessungen gegebenen Temperaturen nach Gleichung (6.22) und (6.23) berechnet. In der Abbildung (6.21) sind die Werte für ν^* und $v \cdot \nu_i$ dargestellt. Der Verlauf von ν_g ist durch die Ausgleichsgeraden angegeben. Für die Temperaturabhängigkeit von

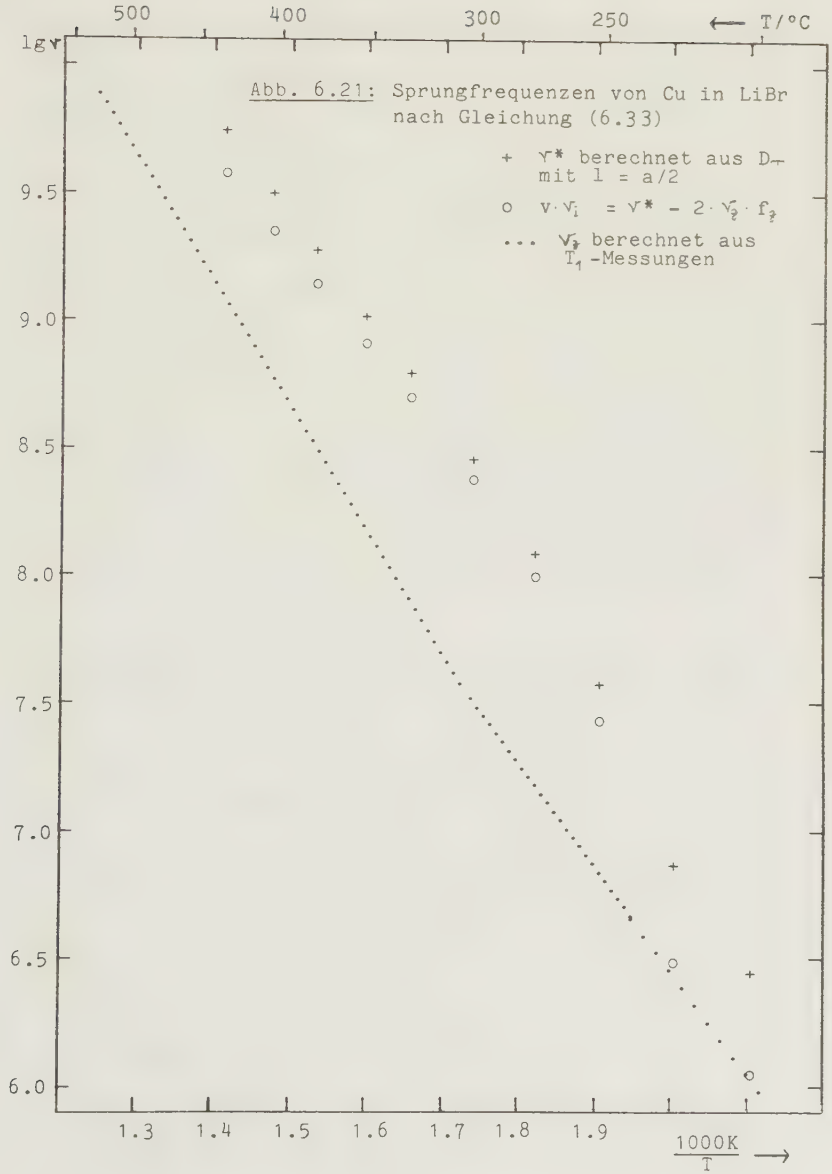


Abb. 6.21: Sprungfrequenzen von Cu in LiBr nach Gleichung (6.33)

$v \cdot \nu_i$ gilt bei Temperaturen oberhalb von ca. 300°C:

$$v \cdot \nu_i = 6.26 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-0.73 \text{ eV/kT }) \qquad (6.34)$$

Eine (6.34) entsprechende Angabe für den Verlauf von $v \cdot \nu_i$ bei tieferen Temperaturen kann nicht mit großer Genauigkeit gemacht werden. Dies liegt im wesentlichen daran, daß bei tiefen Temperaturen der Verlauf von ν_g nicht sehr exakt angegeben werden kann (s. Abschnitt 6.3.2). Die T_1-Messungen reichen nur bis 241°C, so daß die beiden ν_g-Werte für 201.8 und 225.8°C durch eine Extrapolation erhalten werden, die nicht sehr sicher ist. Für $T < 300$°C gilt also ungefähr:

$$v \cdot \nu_i = 9.3 \cdot 10^{20} \cdot \exp(-1.42 \text{ eV/kT }) \qquad (6.35)$$

Zusätzlich zu dem am Anfang dieses Abschnitts angegebenen Wert für v, der sich aus KMR-Messungen ergibt, soll an dieser Stelle ein weiteres, aus Leitfähigkeitsmessungen erhaltenes Ergebnis genannt und mit Hilfe von Gleichung (6.35) geprüft werden. Der Vergleich der Leitfähigkeiten im Fremdfehlordnungsbereich ergibt, daß bei ca. 195°C die Leitfähigkeit einer mit $1.3 \cdot 10^{-3}$ CuBr dotierten LiBr-Probe der Leitfähigkeit einer mit $1.7 \cdot 10^{-5}$ $MgBr_2$ dotierten Probe entspricht. Nimmt man an, daß die Leitfähigkeit der CuBr-dotierten Probe im Fremdfehlordnungsbereich nur durch Leerstellen, die durch einen teilweisen Einbau des Kupfers ins Zwischengitter entstehen, hervorgerufen wird, so ergibt sich für 195°C: v = 1.4%. Dieser Wert stellt die obere

Grenze für v bei der genannten Temperatur dar. Würde nämlich ein Teil der Leitfähigkeit durch Cu-Zwischengitterionen verursacht, so würde sich aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten ein kleinerer Wert für v ergeben. Mit Gleichung (6.35) kann für v = 1.4% die Sprungfrequenz ν_i der Zwischengitterionen berechnet werden. Man erhält: $\nu_i = 3.4 \cdot 10^7\ s^{-1}$. Die Sprungfrequenz ν_v der Leerstellen beträgt bei 195°C $6 \cdot 10^9\ s^{-1}$ (Hamann et al., 1980) und ist somit ca. 175 mal größer als ν_i bei dieser Temperatur. Dieses Ergebnis zeigt, das es vernünftig ist, die Leitfähigkeit der CuBr-dotierten Probe im Fremdfehlordnungsbereich ausschließlich den Leerstellen zuzuordnen. Würde man zum Beispiel annehmen, daß im vorliegenden Fall nur 2% der Leitfähigkeit durch die Leerstellen und 98% durch Cu-Zwischengitterionen verursacht werden, so erhält man damit v = 0.03% und mit Gleichung (6.35) $\nu_i = 1.7 \cdot 10^9$. Damit ist aber ν_v immer noch 3.5 mal größer als ν_i, was im Widerspruch zu der gemachten Annahme steht.

Um herauszufinden, aus welchen Energiegrößen sich die scheinbare Aktivierungsenergie in den Gleichungen (6.34) und (6.35) zusammensetzt, soll ein Ausdruck für v abgeleitet werden.
Aus der Gleichung (6.26) ergibt sich mit (6.29) und

$$[Cu]_o = [Cu_i^{\cdot}] + [Cu_{Li}^{x}] \tag{6.36}$$

$$K_F = \frac{v}{1-v} \cdot [V_{Li}^{'}] \tag{6.37}$$

und mit der Annahme $v \ll 1$

$$v = \frac{K_F}{[V'_{Li}]} \tag{6.38}$$

Die Leerstellenkonzentration hängt grundsätzlich von der Reinheit der Substanz, der Kupferdotierung und dem Fehlordnungsgrad des LiBr ab. Für v können also 3 Grenzfälle diskutiert werden:
a) Die Anzahl der Leerstellen ist gleich der Zahl der Cu-Zwischengitterteilchen. Leerstellen entstehen also nur durch den Einbau von Kupfer ins Zwischengitter (Gleichung 6.25):

$$[V'_{Li}] = [Cu^{\cdot}_i] = v \cdot [Cu]_o \tag{6.39}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (6.38)

$$[Cu^{\cdot}_i] = K_F^{1/2} \cdot [Cu]_o^{1/2} \tag{6.40}$$

und

$$v = K_F^{1/2} \cdot [Cu]_o^{-1/2} \tag{6.41}$$

Bei konstanter Temperatur wird durch eine Vergrößerung der Cu-Dotierung die Konzentration an Cu im Zwischengitter zwar größer (proportional der Quadratwurzel der Cu-Dotierung), der Anteil v der Zwischengitterionen bezogen auf die Cu-Gesamtmenge aber kleiner.
b) Die Zahl der Leerstellen im Li-Gitter ist konstant und durch die Konzentration an zweiwertigen Verunreinigungen (Kationen Me^{++}) festgelegt.

$$\left[V'_{Li}\right] = \left[Me^{\bullet}_{Li}\right] \neq f(T) \tag{6.42}$$

In diesem Fall gilt:

$$\left[Cu^{\bullet}_{i}\right] = K_F \cdot \frac{\left[Cu\right]_o}{\left[Me^{\bullet}_{Li}\right]} \tag{6.43}$$

und

$$v = \frac{K_F}{\left[Me^{\bullet}_{Li}\right]} \tag{6.44}$$

Bei einer gegebenen Kupferdotierung wird der Anteil an Kupfer im Zwischengitter mit steigender Verunreinigung durch zweiwertige Kationen kleiner.

c) Die Leerstellenkonzentration wird durch den Fehlordnungsgrad bestimmt und ist ausschließlich eine Funktion der Temperatur.

$$\left[V'_{Li}\right] = K_S^{1/2} \tag{6.45}$$

Für $\left[Cu^{\bullet}_{i}\right]$ und v erhält man:

$$\left[Cu^{\bullet}_{i}\right] = K_F \cdot K_S^{-1/2} \cdot \left[Cu\right]_o \tag{6.46}$$

$$v = K_F \cdot K_S^{-1/2} \tag{6.47}$$

v ist hierbei nur eine Funktion der Frenkel- und Schottky-Fehlordnungskonstanten.

Ob für die Interpretation der Meßergebnisse einer der unter a), b) und c) aufgeführten Grenzfälle zutrifft, kann anhand der Versuchsbedingungen festgestellt werden.

Zu a): Die bei den Tracermessungen vorliegende Kupferkonzentration ist nach Gleichung (5.7) von dem Produkt aus Diffusionskoeffizient und Temperzeit und von der Ortskoordinate x abhängig, sowie der Menge des aufgedampften Kupfers direkt proportional. In der folgenden Tabelle (6.1) sind die Cu-Konzentrationen angegeben, die sich für die Messung mit dem kleinsten Wert für $(D_T \cdot t)$ in Abhängigkeit von der Eindringtiefe ergeben. Diese Konzentrationswerte stellen somit die oberste Grenze der bei den Experimenten vorliegenden Werte für $[Cu]_o$ dar. Die jeweilige Ortskoordinate ist als Vielfaches der mittleren Eindringtiefe $(2Dt)^{1/2}$ angegeben.

Tabelle 6.1

x	$[Cu]_o$
0	$6 \cdot 10^{-4}$
$(2Dt)^{1/2}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot (2Dt)^{1/2}$	$9 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot (2Dt)^{1/2}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$3.4 \cdot (2Dt)^{1/2}$ (Ende d. Meßbereichs)	$2 \cdot 10^{-6}$

Zu b): Für die Verunreinigung der verwendeten Grundsubstanz (LiBr, suprapur) ergeben die Angaben des Herstellers einen Molenbruch von maximal $2 \cdot 10^{-5}$ an zweiwertigen Kationen. Eine sorgfältige AAS-Analyse (Perkin-Elmer Atomabsorptionsspektrometer A403), die freundlicherweise von Herrn Dipl. Chem. K.-P. Henke an verschiedenen Kristallen nach den Tracerexperimenten durchgeführt wurde, ergab folgende Molenbrüche:

Mg:	$3.8 \cdot 10^{-6}$	Ca:	$3.2 \cdot 10^{-6}$	Sr:	$5.1 \cdot 10^{-6}$
Ba:	$8.2 \cdot 10^{-7}$	Cd:	$1.5 \cdot 10^{-6}$	Fe:	$1.8 \cdot 10^{-5}$

Der relativ hohe Anteil an Eisen ist auf die Bearbeitung der Kristalle auf der Drehbank zurückzuführen. Bei der Auswertung der Versuche spielt diese Oberflächenverunreinigung jedoch keine Rolle, da der Radius der Meßproben nach dem Tempern immer um den Betrag der Diffusionsstrecke verringert wurde.
Eine weitere Abschätzung der Konzentration zweiwertiger Verunreinigungen ist durch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von Reininghaus (1980) möglich. Im Fremdfehlordnungsbereich ist die Leitfähigkeit einer mit $3 \cdot 10^{-5}$ $MgBr_2$ dotierten LiBr-Probe 2.4 mal so groß wie die Leitfähigkeit eines LiBr-Einkristalls, der entsprechend den bei den Tracermessungen verwendeten Kristallen hergestellt wurde. Die $MgBr_2$-dotierte Probe wurde vor der Dotierung zonengereinigt, so daß die Leitfähigkeit im Fremdfehlordnungsbereich nur durch die Dotierung bestimmt wird. Aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten ergibt sich für den 'reinen' Einkristall eine Leerstellenkonzentration von $1.25 \cdot 10^{-5}$. Dieses entspricht einer gleichgroßen Konzentration

an zweiwertigen Kationen. Es kann also für diese Konzentration ein Mittelwert von ungefähr $1.5 \cdot 10^{-5}$ angenommen werden.
Zu c): Der Fehlordnungsgrad des LiBr kann durch die aus KMR- und Leitfähigkeitsmessungen (Hamann et al., 1980) ermittelte Schottky-Fehlordnungskonstante K_S angegeben werden.

$$K_S = 5.6 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1.46 \text{ eV}/kT) \qquad (6.48)$$

Damit ergeben sich zum Beispiel folgende Leerstellenkonzentrationen ($[V'_{Li}] = K_S^{1/2}$):

T/°C	100	150	200	250	300	350	400	450
$[V'_{Li}]$	10^{-8}	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$7 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$

Mit den angegebenen Leerstellenkonzentrationen ist es möglich, über das Vorliegen eines der drei unter a), b) und c) genannten Grenzfälle zu entscheiden. Bei tiefen Temperaturen ist die durch zweiwertige Kationen hervorgerufene Leerstellenkonzentration von ca. $1.5 \cdot 10^{-5}$ sicherlich deutlich größer als die durch Cu^+-Zwischengitterionen hervorgerufene. Geht man von einem Cu-Zwischengitteranteil in der Größenordnung von 1 Prozent für die Diffusionsmessungen bei den tiefsten Temperaturen aus, so ergeben sich für den größten Teil der Diffusionsstrecke Leerstellenkonzentrationen, die weniger als 10 Prozent des obengenannten Wertes betragen. Mit steigender Temperatur wird zwar der Anteil des Kupfers im Zwischengitter zunehmen, gleichzeitig

wird aber auch durch die größere Eindringtiefe die Konzentration $[Cu]_o$ geringer. Bei Temperaturen, bei denen der Eigenfehlordnungsgrad klein ist gegenüber der Grundverunreinigung durch zweiwertige Kationen, kann also in guter Näherung der Grenzfall b) angenommen werden. v ist in diesem Fall durch die Gleichung (6.44) gegeben. Überwiegt die Zahl der durch Eigenfehlordnung erzeugten Leerstellen, so gilt Gleichung (6.47) (Grenzfall c)). Mit Gleichung (6.48) läßt sich die Temperatur T' berechnen, bei der Eigen- und Fremdfehlordnungsgrad gleich groß sind. Für $[V'_{Li}] = 1.5 \cdot 10^{-5}$ ergibt sich: T'= 277°C. Ermittelt man zwei Regressionsgeraden für die Werte von $v \cdot \nu_i$ bei hohen und bei tiefen Temperaturen, so liegt der Schnittpunkt dieser beiden Geraden bei T = 285°C. Es ergibt sich also eine gute Übereinstimmung mit dem Wert für T'. Oberhalb von ungefähr 280°C ist $v \cdot \nu_i$ somit durch

$$v \cdot \nu_i = \frac{K_F}{K_S^{1/2}} \cdot \nu_i \qquad (6.49)$$

und unterhalb dieser Temperatur durch

$$v \cdot \nu_i = \frac{K_F}{[Me^{\cdot}_{Li}]} \cdot \nu_i \qquad (6.50)$$

gegeben. Mit einem Arrheniusansatz für die Temperaturabhängigkeit der Fehlordnungskonstanten und der Sprungfrequenz erhält man aus (6.49) und (6.50)

$$v \cdot \nu_i = C' \exp\left(\frac{-2H_F - 2H_i + H_S}{2kT} \right) \quad ;T > 280°C \qquad (6.51)$$

und

$$v \cdot \nu_i = C \cdot \exp\left(\frac{-H_F - H_i}{kT} \right) \quad ;T < 280°C \qquad (6.52)$$

H_F und H_S sind die Bildungsenthalpien für ein Fehlerpaar nach dem entsprechenden Fehlordnungsmodell. H_i ist die Schwellenenthalpie für den Platzwechsel eines Cu-Teilchens im Zwischengitter. C und C' sind temperaturunabhängige Konstanten.
Ein Vergleich mit Gleichung (6.34) und (6.35) ergibt aus (6.51)

$$H_F + H_i - \frac{1}{2} H_S = 0.73 \text{ eV} \qquad (6.53)$$

und aus (6.52)

$$H_F + H_i = 1.42 \text{ eV} \qquad (6.54)$$

Für H_S erhält man mit diesen Angaben einen Wert von 1.38 eV. Zum Vergleich sind in der nachfolgenden Tabelle (6.2) einige mit verschiedenen Methoden erhaltene Werte für H_S angegeben. Angesichts der relativ starken Streuung dieser Werte kann eine gute Übereinstimmung des selbst bestimmten Wertes für H_S mit den neueren Werten aus Leitfähigkeits- und KMR-Messungen festgestellt werden.

Tabelle 6.2: Werte für die Fehlordnungsenthalpie H_S in LiBr

Methode	H_S/eV	Autor
el. Leitf.	1.80	Haven, 1950
el. Leitf.	1.44 (T<400°C)	Fink, 1977
KMR	2.00	Allen u. Weber, 1964
KMR	1.70	Murty u. Ruoff, 1970
ber. Wert	1.14	Simpson, 1972
ber. Wert	1.53-1.86	Boswara u. Simpson, 1973
el. Leitf. u. KMR	1.46	Hamann et al., 1980

Der sich aus der Auswertung des Tieftemperaturverlaufs von $v \cdot \nu_i$ ergebende Wert für die Summe aus H_i und H_F ist, wie schon dargelegt, nicht sehr genau. Eine zuverlässigere Angabe kann mit Gleichung (6.53) erhalten werden, wenn für H_S ein mit anderen Meßmethoden bestimmter, sicherer Wert eingesetzt wird. Mit dem schon in Gleichung (6.48) angegebenen Wert, der einen Mittelwert aus Leitfähigkeits- und T_1-Ergebnissen darstellt, ergibt sich: $H_i + H_F = 1.46$ eV.

6.3.4 Zusammenfassung

Am Beispiel der Diffusion von ^{64}Cu in LiBr wird gezeigt, daß bei Tracerexperimenten mit kleinen Diffusionskoeffizienten der Einfluß der Oberflächendiffusion durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet werden muß. Erfolgt dies nicht, so sind auch bei höheren Diffusionstemperaturen gekrümmte Diffusionsprofile zu erwarten, die die Auswertung erschweren können.
Bei dünnen Kupferschichten, die auf die Oberfläche von LiBr-Einkristallen aufgebracht werden, findet eine stark temperaturabhängige Reaktion zu Cu^+ statt. Unter Versuchsbedingungen, bei denen diese Reaktion nur teilweise abläuft, werden ebenfalls gekrümmte Diffusionsprofile erhalten. Eine Auswertung solcher Messungen ist nicht in jedem Fall möglich. Bei der Durchführung der Messungen dieser Arbeit wurden diese Fehlerquellen ebenfalls ausgeschaltet.
Die Temperaturabhängigkeit des Cu-Diffusionskoeffizienten läßt sich bei Temperaturen oberhalb 300 °C durch eine scheinbare Aktivierungsenergie E_A von 0.79 eV beschreiben. Für tiefere Temperaturen ergibt sich für E_A ein Wert von 1.18 eV.
Durch Messungen an Cu-dotierten Einkristallen wird gezeigt, daß die bei KMR-Messungen verwendeten Cu-Dotierungen unter den gewählten Versuchsbedingungen den Cu-Diffusionskoeffizienten nicht beeinflussen. Ein Vergleich der aus Tracermessungen ermittelten Sprungfrequenz mit der aus T_1-Messungen ermittelten Sprungfrequenz ist deshalb möglich.
Die mit der Annahme eines Leerstellen-Platzwechels der Cu-Ionen

aus Tracer- und T_1-Ergebnissen berechneten Sprungfrequenzen sind deutlich voneinander verschieden. Es kann deshalb ausgeschlossen werden, daß die Kupferdiffusion nur über einen Leerstellenmechanismus verläuft. Bei hohen Temperaturen ($T > 300°C$) ist die Aktivierungsenergie der Tracersprungfrequenz ν_T kleiner, bei tiefen Temperaturen ($T < 300°C$) größer als die der KMR-Sprungfrequenz ν_K. Im gesamten Temperaturbereich ist ν_T größer als ν_K.

Diese Unterschiede lassen sich erklären, wenn ein zusätzlicher Diffusionsbeitrag durch einen kleinen Anteil sehr beweglicher Cu-Zwischengitterionen angenommen wird. Im Bereich der Fremdfehlordnung wird der Anteil an Cu-Ionen im Zwischengitter nur durch die Frenkel-Fehlordnungskonstante und die durch zweiwertige Verunreinigungen vorhandene konstante Leerstellenkonzentration festgelegt. Überwiegt die Schottky-Eigenfehlordnung des LiBr gegenüber dieser Fremdfehlordnung, so wird durch die dann temperaturabhängige Leerstellenkonzentration der Anteil an Cu im Zwischengitter herabgesetzt. Im Eigenfehlordnungsbereich bestimmen also H_F und H_S die Konzentration der Cu-Zwischengitterteilchen.

Die unter diesen Aspekten durchgeführte Auswertung der Tracermessungen ermöglicht die Berechnung der Fehlordnungsenthalpie H_S, sowie der Summe aus Frenkel-Fehlordnungsenthalpie der Cu-Ionen H_F und der Aktivierungsenthalpie für den Platzwechsel der Cu-Zwischengitterionen H_i. Es ergeben sich die Werte:

$$H_S = 1.38 \text{ eV} \; ; \; (H_F + H_i) = 1.42 \text{ eV}$$

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über Messungen zur Diffusion von Kupfer in Silberbromid, Kupfer(I)-bromid und Lithiumbromid berichtet. Die durch Tracerdiffusionsmessungen erhaltenen Resultate werden mit Ergebnissen aus Leitfähigkeits- und Kernresonanzmessungen verglichen.

Für AgBr liegen ältere Messungen des Tracerdiffusionskoeffizienten vor. Die eigenen Messungen dienen zur Überprüfung der Meßeinrichtung und ergeben für den Bereich zwischen 150 und 350°C folgende Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$D_{Cu^+} = 4.46 \cdot 10^{-2} \exp(-0.44 \text{ eV}/kT) \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

Dieses Ergebnis zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den früheren Messungen.
Durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit an den verwendeten Einkristallen wird sichergestellt, daß im gesamten Temperaturbereich die Eigenfehlordnung überwiegt, und somit die Kupferdiffusion nur durch die stoffspezifische Fehlordnung verursacht wird.

Die Kupfer-Selbstdiffusion in γ-CuBr wird durch Leitfähigkeits- und Tracerdiffusionsmessungen untersucht. Der Verlauf der Funktionen $\lg(\sigma T) = f(1/T)$ und $\lg(D) = f(1/T)$ ist in beiden Fällen gekrümmt und läßt sich sehr gut durch Polynome zweiten

Grades beschreiben. Eine mögliche Erklärung für den gekrümmten Verlauf ist, daß mehr als ein Bewegungsprozeß stattfindet. Der direkt ermittelte Diffusionskoeffizient D_T ist zwischen 170 und 340°C 5 bis 2 mal so groß wie der aus den Leitfähigkeiten berechnete Diffusionskoeffizient D_σ. Dieses Ergebnis läßt sich nicht durch Korrelationseffekte erklären, da diese einen Ladungsdiffusionskoeffizienten ergeben würden, der größer als der Tracerdiffusionskoeffizient ist. Aus diesem Grund kann geschlossen werden, daß sich D_T und D_σ um den Beitrag eines Bewegungsprozesses unterscheiden, der nicht mit Ladungstransport verbunden ist. Dieser Beitrag D_x entspricht in erster Näherung der Differenz zwischen D_T und D_σ. Für D_x ergibt sich in einer Arrhenius-Darstellung, im Gegensatz zum Verlauf von D_T und D_σ, ein streng linearer Verlauf. Für die Temperaturabhängigkeit von D_x gilt:

$$D_x = 127 \exp(-1.01 \text{ eV}/kT)$$

Als wahrscheinlicher Mechanismus für den genannten Bewegungsprozeß wird folgendes Modell vorgeschlagen: Ein Kupferion begibt sich von seinem Gitterplatz ins Zwischengitter, bleibt aber mit der ebenfalls entstandenen Leerstelle assoziiert. Diese kann Platzwechsel nur mit den Kupferionen machen, die nächste Nachbarn des Zwischengitterteilchens sind. Nach einigen solcher Platzwechsel springt das Zwischengitterteilchen auf den freien Gitterplatz zurück. Auf diese Weise hat das Teilchen seine Position im Gitter verändert, ohne daß ein Ladungstrans-

port stattgefunden hat.
Aus T_1-Kernresonanzmessungen an CuBr lassen sich ebenfalls Diffusionskoeffizienten für die dort beobachtbare Bewegung der Kupferionen ermitteln. Diese stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeiten mit der Differenz D_x aus Tracer- und Leitfähigkeitsmessungen überein. Somit kann angenommen werden, daß die Kernspin-Relaxation durch den Bewegungsprozeß des Leerstelle-Teilchen Assoziates bestimmt wird und die Konzentration nicht assoziierter Kupfer-Zwischengitterionen klein ist.

Der Verlauf des Tracerdiffusionskoeffizienten von ^{64}Cu in LiBr läßt sich in einer Arrhenius-Darstellung deutlich in einen Eigen- und einen Fremdfehlordnungsbereich aufteilen. Für die Temperaturabhängigkeit von D gilt:

$$D = 0.328 \cdot \exp(-0.79\ eV/kT)\ \ cm^2/s; \qquad T > 300\,°C$$

$$D = 952 \cdot \exp(-1.18\ eV/kT)\ \ cm^2/s; \qquad T < 300\,°C$$

Die Ergebnisse der Tracermessungen können mit Sprungfrequenzen ν_K, die durch T_1-KMR-Messungen ermittelt wurden, verglichen werden. Die mit der Annahme eines Leerstellenplatzwechsels der Kupferionen aus den Diffusionskoefizienten berechnete Sprungfrequenz ν_T ist im Eigenfehlordnungsbereich 2.5 bis 4 mal so groß wie die KMR-Sprungfrequenz. Sowohl im Eigen- als auch im Fremdfehlordnungsbereich unterscheiden sich die Aktivierungsenergien der Sprungfrequenzen ν_T und ν_K deutlich voneinander. Zur Erklärung dieser Unterschiede wird folgendes Modell

für die Kupferdiffusion in LiBr vorgeschlagen: Ein kleiner Anteil der substitutionell auf Li-Gitterplätzen eingebauten Kupferionen besetzt Zwischengitterplätze. Diese Cu-Zwischengitterionen können sich wesentlich schneller bewegen als die Cu-Gitterionen. Zwischen beiden Teilchengruppen findet ein rascher Austausch statt.

Mit den Tracerdiffusionsmessungen wird die Summe beider Bewegungsprozesse erfaßt. Durch die Kernresonanzmessungen kann nur der Beitrag zum Transport durch den größten Teil der Kupferteilchen, nämlich der langsamere Platzwechsel der Gitterteilchen festgestellt werden.

Die Auswertung der Tracer- und KMR-Messungen ergibt Werte für die Fehlordnungsenthalpie H_S und für die Summe aus Frenkel-Fehlordnungsenthalpie der Kupferionen H_F und der Aktivierungsenthalpie H_i für den Platzwechsel der Cu-Zwischengitterionen.

$$H_S = 1.38 \text{ eV}; \quad (H_F + H_i) = 1.42 \text{ eV}$$

8. Literaturverzeichnis

Abbink, H.C. und Martin, D.S. (1972); J. Chem. Phys. Solids 33, 913

Abragam, A. (1961); 'The Principles of Nuclear Induction', Clarendon Press, Oxford

Abramowitz, M. und Stegun, I.A. (1970); 'Handbook Of Mathematical Functions, NBS, Dover Publ., New York

Allen, R.R. und Weber, M.J. (1964); J. Chem. Phys. 38, 12

Barin, I. und Knacke, O. (1973); 'Thermochemical properties of inorganic substances', Springer-Verlag, Berlin

Barin, I., Knacke, O. und Kubaschewski, O. (1977); 'Thermochemical properties of inorganic substances', Supplement, Springer-Verlag, Berlin

Baumgärtner, F. (1961); Kerntechnik 3.Jg., H.8, 356

Becker, K.D., Herzog, G.W., Kanne, D., Richtering, H. und Stadler, E. (1970); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 527

Becker, K.D. und Richtering, H. (1974); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 461

Becker, K.D. (1978); Habilitationsschrift, Bochum

Becker, K.D., Hamann, H., Kozubek, N. und Richtering, H. (1975); Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 1124

Bibas, I. und Leonardi, J. (1969); Compt. Rend. C268, 877

Bloembergen, N., Purcell, E.M. und Pound, R.V. (1948); Phys. Rev. 73, 679

Boswara, I.M. und Simpson, J.H. (1973); Can. J. Phys. 51, 1923

Breckenridge, R.G. (1950); J. Chem. Phys. 18, 913

Chan, N.H. und Van Sciver, W.J. (1975); Phys. Rev. B 12, 3438

Compaan, K. und Haven, Y. (1956); Trans. Faraday Soc. 52, 786

Compton, W.D. und Maurer, R.J. (1956); J. Phys. Chem. Solids 1, 191

Crank, J. (1975); 'The Mathematics of Diffusion', Clarendon Press, Oxford

D'Ans und Lax (1967); 'Taschenbuch für Chemiker und Physiker', 3. Aufl., Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin

Deaton, B.C. (1965); J. Appl. Phys. 36, 1500

Ebert, I. und Seifert, G. (1966); 'Kernresonanz im Festkörper', Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig

Ebert, I. und Teltow, J. (1955); Ann. Phys. 15, 268

Fink, W. (1977); Diplomarbeit, Bochum

Friauf, R.F. (1954); J. Chem. Phys. 22, 1329

Friauf, R.F. (1957); Phys. Rev. 105, 843

Friauf, R.F. (1972); in Hladik: 'Physics of Electrolytes', Academic Press, London

Friauf, R.F. (1973); J. Phys. Colloq. 9, 33, 27

Fuller, R.G. (1972); in Crawford: 'Point Defects in Solids', Plenum Press, New York

Geiler, J. (1928); Dissertation, Halle-Wittenberg

Gmelin (1972); 'Handbuch d. anorg. Chemie', 8. Aufl. 61/B2

Gründig, H. (1960); Z. Physik 158, 577

Hamann, H., Reininghaus, J. und Richtering, H. (1980); Solid State, Ionics 1, 529

Hamann, H., Hoeppener, U., Richtering, H., Stratmann, L. (1981) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 27

Hamann, H. und Richtering, H. (1982); in Vorbereitung

Hamann, H. (1982); private Mitteilungen

Haneda, K., Ikeda, T., Yoshida, S. (1968); J. Phys. Soc. Jap. 25, 643

Haven, Y. (1950); Trav. Chim. Pays-Bas 69, 1471

v. Hippel, A.R. (1954); 'Dielectrics and Waves', Wiley, New York

Hoeppener, U. (1980); Diplomarbeit, Bochum

Howard, R.E. (1966); Phys. Rev. 144, 650

Jost, W. und Kubaschewski, P. (1968); Z. Phys. Chem. NF 60, 69

Jost, W. (1960); 'Diffusion in Solids, Liquids, Gases', Academic Press, New York

Kluge, J. (1966); phys. stat. sol. 13, 401

Koch, E. und Wagner, C. (1937); Z. physik. Chem. (B) 38, 295

Krug, J. und Sieg, L.(1952); Z. Naturforschung 7a, 369

Kröger, F.A. (1974); 'The Chemistry of Imperfect Crystals', Bd. 2, North-Holland Pupl. Comp., Amsterdam

Landolt-Börnstein, (1971); 'Zahlenwerte und Funktionen', 6. Auflage, Bd. II/1; Springer-Verlag, Berlin

Landolt-Börnstein, (1973); 'Zahlenwerte und Funktionen', Neue Serie, Gruppe III, Bd. 7a, Springer-Verlag, Berlin

Laudise, R.A. (1970); 'The Growth Of Single Crystals'; Prentice-Hall, New Jersey

Le Claire, A.D. (1970); in Eyring, Henderson und Jost: 'Physical Chemistry, An Advanced Treatise', Bd. 10, S. 261, Academic Press, New York

Lederer, C.M., Hollander, J.M. und Perlman, I. (1978); 'Table of Isotopes', Wiley, New York

Lidiard, A.B. (1957); in Flügge: 'Handbuch der Physik', Bd. 20, Springer-Verlag, Berlin

Mapother, D., Crooks, H.N. und Maurer, R. (1950); J. Chem. Phys. 18, 1231

Matsui, T. und Wagner, J.B. (1977); J. Elektrochem. Soc. 124, 300

Miliotis, D. und Yoon, N. (1969); J. Phys. Chem. Sol. 30, 1241

Mullen, J.G. (1961)a; Phys. Rev. 121, 1649

Mullen, J.G. (1961)b; Phys. Rev. 124 ,1723

Mullin, J.W. (1972); 'Crystallisation', 2. Aufl., Butterworth, London

Murty, K.L. und Ruoff, A.L. (1970); Phys. Rev. B 1, 114

Müller, P. (1965); phys. stat. sol. 12, 775

Neuhaus, A., Recker, K. und Schoepe, R. (1972); Z. phys. Chem. NF 77, 127

Nölting, J., Rein, D. und Troe, J. (1969); Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. -Physik. Klasse, 31

Paulig, L. (1968); 'Die Natur der chemischen Bindung', Verlag Chemie, Weinheim

Reif, F. (1955); Phys. Rev. 100, 1597

Reininghaus, J. (1980); Dissertation, Bochum

Richtering, H., Becker, K.D., Hamann, H. (1976); J. Phys. Paris 37, C7-373

Sano, R. und Tomiki, T. (1966); Phys. Soc. Japan 21, 1697

Schamp, H.W. und Katz, E. (1954); Phys. Rev. 94, 828

Schock, R.N. und Jamuson, J.C. (1969); J. Phys. Chem. Solids 30, 1527

Shewmon, P.G. (1963); 'Diffusion in Solids', McGraw-Hill, New York

Simpson, J.H. (1972); Can. J. Phys. 50, 729

Strahlenschutzverordnung (1976); Bundesgesetzblatt I, S. 2905

Süptitz, P. und Teltow, J. (1967); phys. stat. sol. 23, 9

Süptitz, P. (1964)a; phys. stat. sol. 7, 653

Süptitz, P. (1964)b; phys. stat. sol. 7, 667

Süptitz, P. (1966); phys. stat. sol. 13, k135

Tanenbaum, M. (1959); in Marton: 'Methods of Experimental Physics', Vol. 6, Part A, Academic Press, New York

Teltow, J. (1950); Z. Phys. Chem. (Leipzig) 195, 197

Torrey, H.C. (1953); Phys. Rev. 92, 962

Tubandt, C., Baudouin, M. und Geiler, J. (1931); Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Bd. II/2, S. 1042 Springer-Verlag, Berlin

Tubandt, C. (1933); in Wien-Harms: 'Handbuch der Experimentalphysik', Bd. 12, 1. Teil, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, S. 384

Varotsos, P. (1974); J. Phys. Chem. Sol. 35, 927

Wagner, J.B. und Wagner, C. (1957); J. Chem. Phys. 26, 1597

v. Wartenberg, A. (1953); Z. anorg. allg. Chem. 273, 257

v. Wartenberg, A. (1957); Angew. Chem. 69, 258

Weast, R.C. (1980); 'Handbook of Chemistry and Physics', Chem. Rubber Corp., Cleveland

Wells, A.F. (1975); 'Structural Inorganic Chemistry', Clarendon Press, Oxford

Wyckoff, R.W.G. (1965); 'Crystal Structures', Interscience Publ., New York

9. Anhang

Tabelle (1): Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an AgBr

$\frac{T}{°C}$	$\frac{1000K}{T}$	$\frac{\sigma}{\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}$	$lg(\sigma T)$
23.8	3.368	$1.04 \cdot 10^{-7}$	-4.51
27.0	3.332	$1.21 \cdot 10^{-7}$	-4.44
41.0	3.183	$2.06 \cdot 10^{-7}$	-4.19
48.5	3.109	$2.79 \cdot 10^{-7}$	-4.05
55.5	3.043	$3.26 \cdot 10^{-7}$	-3.97
69.8	2.916	$5.48 \cdot 10^{-7}$	-3.73
86.0	2.784	$1.26 \cdot 10^{-6}$	-3.34
101.5	2.669	$3.41 \cdot 10^{-6}$	-2.89
116.0	2.570	$9.51 \cdot 10^{-6}$	-2.43
135.8	2.445	$3.35 \cdot 10^{-5}$	-1.86
156.3	2.329	$9.72 \cdot 10^{-5}$	-1.38
176.3	2.225	$2.27 \cdot 10^{-4}$	-0.99
196.8	2.128	$5.02 \cdot 10^{-4}$	-0.63
217.5	2.038	$1.19 \cdot 10^{-3}$	-0.23
238.0	1.956	$2.57 \cdot 10^{-3}$	0.12
257.3	1.885	$5.03 \cdot 10^{-3}$	0.43
276.8	1.818	$9.28 \cdot 10^{-3}$	0.71
298.8	1.748	$1.97 \cdot 10^{-2}$	1.05
317.3	1.694	$3.56 \cdot 10^{-2}$	1.32
338.0	1.636	$6.01 \cdot 10^{-2}$	1.57
357.5	1.586	$1.03 \cdot 10^{-1}$	1.81
378.0	1.536	$1.75 \cdot 10^{-1}$	2.06

Tabelle (2): Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an CuBr

$\frac{T}{°C}$	$\frac{1000K}{T}$	$\frac{\sigma}{\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}$	$lg(\sigma T)$
156.8	2.326	$4.97\ 10^{-6}$	-2.67
166.3	2.276	$8.46 \cdot 10^{-6}$	-2.43
184.8	2.184	$2.28\ 10^{-5}$	-1.98
196.0	2.132	$3.94 \cdot 10^{-5}$	-1.73
206.8	2.084	$6.91 \cdot 10^{-5}$	-1.48
227.0	1.999	$1.83 \cdot 10^{-4}$	-1.04
228.5	1.993	$1.93 \cdot 10^{-4}$	-1.01
247.8	1.920	$4.90 \cdot 10^{-4}$	-0.59
260.8	1.873	$8.63 \cdot 10^{-4}$	-0.34
267.5	1.850	$1.25 \cdot 10^{-3}$	-0.17
268.8	1.845	$1.32 \cdot 10^{-3}$	-0.15
288.8	1.780	$3.50 \cdot 10^{-3}$	0.29
309.4	1.717	$9.06\ 10^{-3}$	0.72
316.3	1.697	$1.30 \cdot 10^{-2}$	0.88
320.8	1.684	$1.56 \cdot 10^{-2}$	0.97
327.0	1.666	$2.17 \cdot 10^{-2}$	1.11
330.0	1.658	$2.48 \cdot 10^{-2}$	1.18
348.0	1.610	$5.68 \cdot 10^{-2}$	1.55
358.5	1.583	$9.03 \cdot 10^{-2}$	1.76
369.5	1.556	$1.46 \cdot 10^{-1}$	1.97
376.0	1.540	$2.00 \cdot 10^{-1}$	2.11
377.0	1.538	$2.08 \cdot 10^{-1}$	2.13
383.3	1.523	$4.90 \cdot 10^{-1}$	2.51
386.8	1.515	$1.31 \cdot 10^{0}$	2.94
389.8	1.508	$1.17 \cdot 10^{0}$	2.89

Tabelle (3): Ergebnisse der Tracermessungen an AgBr

$\frac{T}{°C}$	$\frac{1000K}{T}$	$\frac{D}{cm^2 \cdot s^{-1}}$	lg(D)
149.5	2.366	$2.50 \cdot 10^{-7}$	-6.60
200.0	2.113	$9.03 \cdot 10^{-7}$	-6.04
250.6	1.909	$2.37 \cdot 10^{-6}$	-5.63
301.5	1.740	$5.84 \cdot 10^{-6}$	-5.23
350.1	1.605	$1.28 \cdot 10^{-5}$	-4.89

Tabelle (4): Ergebnisse der Tracermessungen an CuBr

$\frac{T}{°C}$	$\frac{1000K}{T}$	$\frac{D}{cm^2 \cdot s^{-1}}$	lg(D)	*
170.3	2.255	$6.03 \cdot 10^{-10}$	-9.22	-3%
184.6	2.185	$1.30 \cdot 10^{-09}$	-8.89	+2%
185.3	2.181	$1.38 \cdot 10^{-09}$	-8.86	+4%
199.9	2.114	$2.63 \cdot 10^{-09}$	-8.58	-3%
226.0	2.003	$9.62 \cdot 10^{-09}$	-8.02	+1%
261.8	1.869	$4.87 \cdot 10^{-08}$	-7.31	+1%
302.0	1.739	$2.55 \cdot 10^{-07}$	-6.59	-4%
342.3	1.625	$1.32 \cdot 10^{-06}$	-5.88	+2%

*: Abweichung der gemessenen D-Werte (3. Spalte) von den mit der Ausgleichsfunktion berechneten Werten.

Ausgleichsfunktion: $D = 10^{(8.1043 - 11026/T + 1485560/T^2)}$

Tabelle (5): Ergebnisse der Tracermessungen an LiBr

$\frac{T}{°C}$	$\frac{1000K}{T}$	$\frac{D}{cm^2 \cdot s^{-1}}$	lg(D)
201.8	2.105	$3.55 \cdot 10^{-10}$	-9.45
225.8	2.004	$9.39\ 10^{-10}$	-9.03
251.1	1.907	$4.84 \cdot 10^{-09}$	-8.32
276.1	1.821	$1.58 \cdot 10^{-08}$	-7.80
301.5	1.740	$3.71 \cdot 10^{-08}$	-7.43
329.8	1.659	$8.10\ 10^{-08}$	-7.09
352.4	1.599	$1.37 \cdot 10^{-07}$	-6.86
378.8	1.534	$2.47 \cdot 10^{-07}$	-6.61
403.1	1.479	$4.15 \cdot 10^{-07}$	-6.38
433.2	1.416	$7.38 \cdot 10^{-07}$	-6.13

Lebenslauf

24.5.1953	geboren in Gelsenkirchen, als Sohn des Kaufmanns Josef Schäfgen und seiner Ehefrau Margarete, geb. Stuckenbrock.
April 1959	Görresschule Wanne-Eickel;
April 1963	Städtisches Jungengymnasium Wanne-Eickel;
Mai 1971	Abitur.
Oktober 1971	Einschreibung an der Ruhr-Universität Bochum für das Fach Chemie mit dem Studienziel 'Diplom'.
März 1974	Abschluß der Diplom-Vorprüfung;
April 1977	Abschluß der Diplom-Hauptprüfung.
Dezember 1977	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. H. Richtering.
Seit Oktober 1979	Wissenschaftlicher Assistent (m. d. V. b.).